Göttingen 19

Über den Mechanismus der Orceinfarbstoffbildung

von

HORST KRÄMER

ÜBER DEN MECHANISMUS DER ORCEINFARBSTOFFBILDUNG

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt
von
Horst Krämer
aus Bielefeld

Göttingen 1959

D 7

Referent: Priv.Doz.Dr.H.Musso

Korreferent: Prof.Dr.H.Brockmann

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.1959

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Diese Arbeit wurde im Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen unter der Leitung von Herrn Priv.Doz.Dr.H.Musso in der Zeit von September 1957 bis Oktober 1959 angefertigt.

Herrn Privatdozent Dr.H.Musso danke ich für die Themenstellung, wertvolle Ratschläge und Unterstützung meiner Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Die Phenazinderivate der Orceinnebenkomponenten	3
III.	Der Reaktionsmechanismus der Orceinbildung	8
	A) Die Bildung des Henrichschen Chinons	8
	Die Konstitution der Substanz XVII aus Henrichschem Chinon	11
	B) Die Bildung des Orceins	27
	Farbstoffe aus Orcin und Aminen	31
	Gewinnung von Orceinfarbstoffen aus 4,6,4',6'-Tetrahydroxybitolyl-(2,2') und aus Henrichschem Chinon	35
	Die Farbstoffe aus Aminoorcin	39
IV.	Zusammenfassung	48
V.	Beschreibung der Versuche	49
VI.	Literaturverzeichnis	64

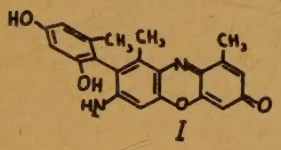
I. Einleitung

Orcein, ein früher in der Textilfärberei häufig benutzter, heute aber veralteter Farbstoff, entsteht durch Autoxydation von Orcin (3,5-Dihydroxy-toluol) in wäßrigem Ammoniak. Das rohe Orcein stellt ein Gemisch vieler Farbstoffe dar, dessen Trennung erst durch die Verteilungschromatographie an Cellulosepulversäulen möglich wurde.

H.Musso [1,2] gelang es, aus dem Orcein 13 reine Farbstoffkomponenten zu isolieren und deren Konstitution zusammen mit seinen Mitarbeitern [3,4,5] aufzuklären.

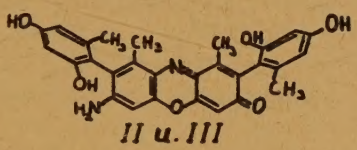
Es handelt sich in allen Fällen um Derivate des Phenoxazons, die in drei Gruppen eingeteilt werden können:

1. Gruppe: Die Aminoorceine [4] sind Derivate des 7-Aminophenoxazons (2).



I

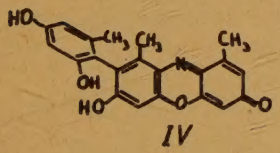
α-Aminoorcein



II u. III

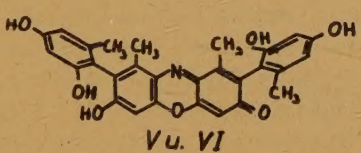
cis-trans Isomere
β- u. γ-Aminoorcein

2. Gruppe: Die Oxyorceine [5,6] sind Derivate des 7-Hydroxyphenoxazons (2).



IV

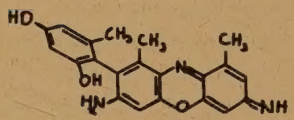
α-Oxyorcein



V u. VI

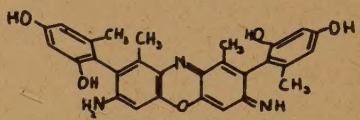
cis-trans Isomere
β- u. γ Oxyorcein

3. Gruppe: Die Aminoorceimine sind Derivate des 7-Amino-phenoxazims.



VII

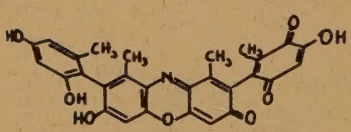
α-Aminoorceimin



VIII u. IX

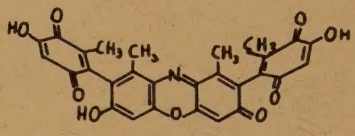
cis-trans Isomere
β- u. γ-Aminoorceimin

Die sogenannten Nebenkomponenten des Orceins (Va, Vb, VIa und VIb) entstehen durch Oxydation der Orcylreste des β- und γ-Oxyorceins zu Hydroxytoluchinonresten.



Va u. VIa

cis-trans Isomere



Vb u. VI b

cis-trans Isomere

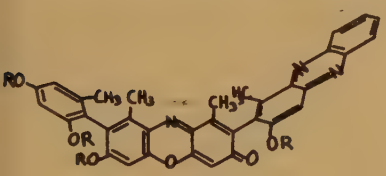
Die Konstituion der Nebenkomponenten war durch die Art ihrer Entstehung aus den Oxyorceinen, durch die UV- und IR-Spektren der Farbstoffe und ihrer Acetate, die Elementaranalysen und die Hydrierungen aufgeklärt worden [6]. Die erste Aufgabe dieser Arbeit bestand in der Darstellung und Untersuchung von Phenazinderivaten der Orceinnebenkomponenten, um die Konstitutionsformeln Va, Vb, VIa und VIb endgültig zu sichern.

Das Hauptthema enthielt die Aufgabe, durch experimentelle Untersuchungen den Reaktionsmechanismus aufzuklären, nach dem aus Orcin, Ammoniak und Luft die Orceinfarbstoffe gebildet werden.

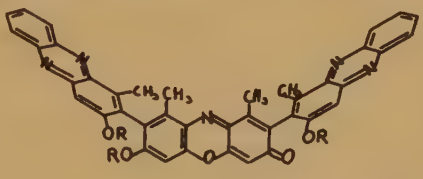
II. Die Phenazine der Orceinnebenkomponenten.

Die für die Nebenkomponenten Va, Vb, VIa und VIb angegebene Konstitution läßt eine Umsetzung der Hydroxy-toluchinonreste mit o-Phenylendiamin zu Phenazinderivaten erwarten. Die Reaktion gelang durch mehrstündiges Stehenlassen einer Lösung der Nebenkomponenten und o-Phenylendiamin in Eisessig. Da im Rohorcein nur sehr geringe Mengen der Nebenkomponenten enthalten und diese nur sehr schwer zu reinigen sind, wurde folgendermaßen verfahren: Reines γ-Oxyorcein (VI) wurde mit 1 Mol Kaliumnitrosodisulfonat [7] bei p_H 11,6 zu einem Gemisch der Nebenkomponenten VIa und VIb oxydiert. Das Reaktionsprodukt wurde ohne vorherige Trennung mit o-Phenylendiamin in Eisessig umgesetzt.

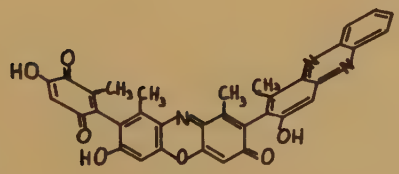
Die entstandenen Phenazine ließen sich an Cellulosepulversäulen im System n-Butanol / Phosphatpuffer p_H 11.5 in drei Zonen trennen:
Zone 1 erwies sich als chromatographisch identisch mit aus reinem VIb gewonnenem Phenazin (XI) (10 % d. Th.),
Zone 2 mit dem Phenazin aus VIa (X) (32 % d. Th.)
Zone 3 konnte durch erneute Umsetzung mit o-Phenylendiamin in Zone 1 umgewandelt werden, stellte also nur an einem der beiden Hydroxy-toluchinonreste zu Phenazin umgesetztes VIb dar (XII).



X : R=H
XAc: R=COCH$_3$



XI : R=H
XIAc: R=COCH$_3$



XII

Die so erhaltenen Phenazine waren noch nicht völlig einheitlich und kristallisierten nicht. Sie wurden deshalb einer zweiten Reinigung an Cellulosepulversäulen im System n-Butanol / Dibutyläther / Wasser / Eisessig / Aceton (2:5:5:2:9) unterworfen.

Durch Oxydation von γ-Oxyorcein (VI) mit 6.5 Moll. Frêmysalz entstand VIb, das kein VIa mehr enthielt. Umsetzung mit o-Phenylendiamin mit nachträglicher chromatographischer Reinigung lieferte in 90proz. Ausbeute einheitliches XI.

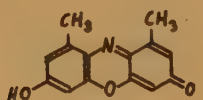
Die chromatographierten Phenazine kristallisierten nicht, sondern fielen als dunkelrote Lacke an. Es wurde mit Acetanhydrid in Pyridin acetyliert und an Kieselgel im System Chloroform / Essigester (7:3) chromatographiert. Das Acetat von X kristallisierte aus Benzol in orangebraunen Pyramiden, färbte sich zwischen 263-265° dunkelbraun und schmolz von 275-280 unter Zersetzung.

XI gab ein oranges Acetat, das aus Äthanol kristallisiert werden konnte und nach Sintern einen Schmp. von 214-216° zeigte.

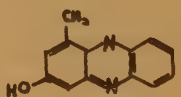
Für diese Umsetzungen standen Mengen von etwa 0.1 Millimol zur Verfügung. Von den Acetaten XAc und XIAc resultierten nur wenige mg. Die Spektren und Analysen bewiesen ihre Reinheit.

Die durch Teuberoxydation [7] aus reinem β-Oxyorcein (V) erhaltenen Nebenkomponenten Va und Vb lieferten Phenazine mit ähnlichen R_F-Werten und gleichen Eigenschaften wie die der Nebenkomponenten des γ-Oxyorceins (X und XI). Sie konnten jedoch aus Substanzmangel nicht im präparativen Maßstab dargestellt und isoliert werden.

Die Phenazine X und XI enthalten zwei Chromophore mit charakteristischen Banden im sichtbaren und UV-Spektrum, das 7-Hydroxy-4,5-dimethyl-phenoxazon (2) (XIII) und das 3-Hydroxy-1-methyl-phenazin (XIV).

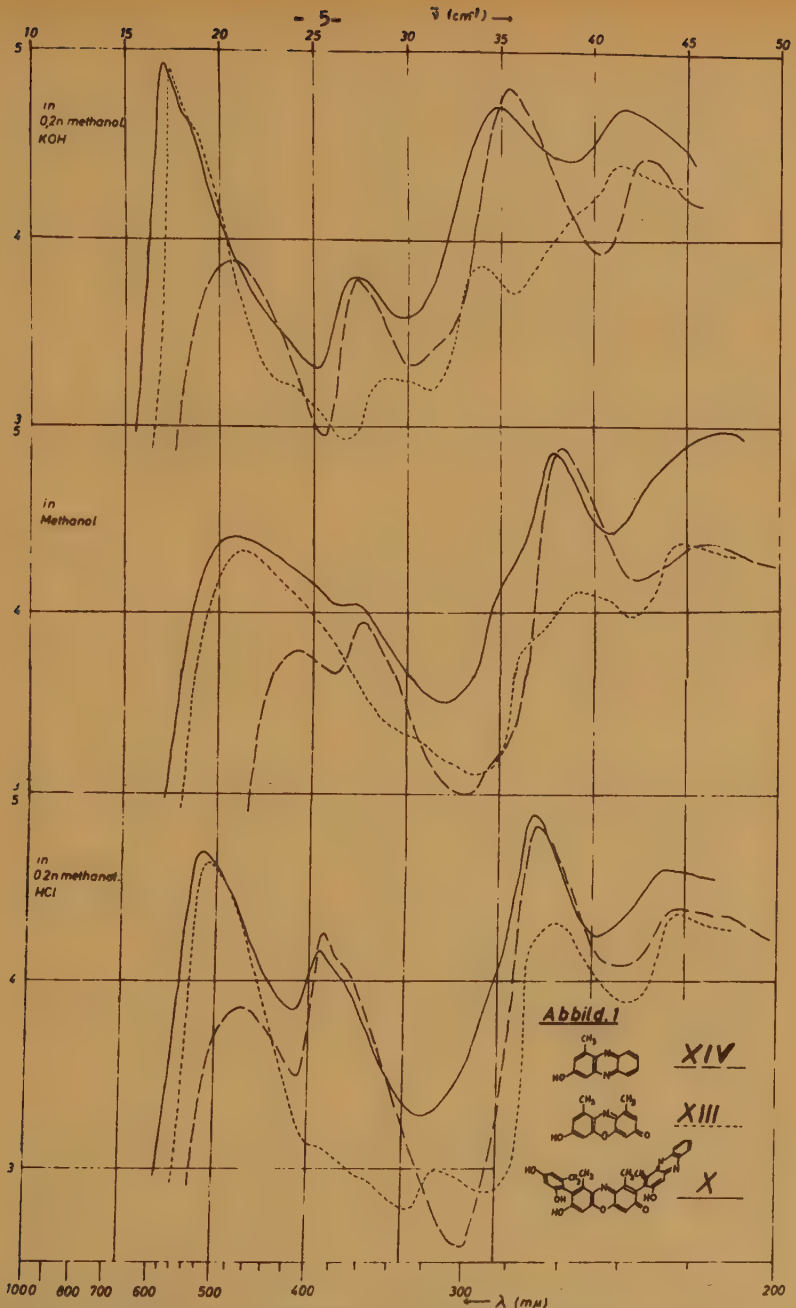


XIII



XIV

Wegen sterischer Mesomeriehinderung sollten die Chromophore ihre Lichtabsorption gegenseitig nicht wesentlich beeinflussen. Die Phenazinderivate X und XI zeigen auch tatsächlich im Spektrum die Banden beider Teilchromophore im richtigen Intensitätsverhältnis.



Abbild.1: Spektren von 7-Hydroxy-4.5-dimethylphenoxazon-(2)(XIII), 3-Hydroxy-1-methylphenazin(XIV) und dem Phenazinderivat X

Tabelle 1: Absorptionsbanden der Phenazine der Orceinnebenkomponenten und ihrer Acetate

λ in mμ ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$)

	Methanol + 0,1 % Eisessig[x]			0,2 n methanol. HCl				0,2 n methanol. KOH			
7-Hydroxy-4,5-dimethyl-phenoxazon-(2) (XIII)	224 (22,9)	250s		476-480 (18,2)	225 (23,4)	262 (20,7)		508-512 (42,6)	242 (25,3)	295 (7,7)		573 (77,5)
Phenazin von VIa (X)	212 (90,0)	265 (71,9)	368 (11,2)	479-480 (25,5)	227 (39,7)	272 (77,0)	391-392 (14,6)	518-522 (48,4)	240 (50,1)	287 (50,2)	367 (6,2)	591 (83,7)
Phenazin von VIb (XI)	212 (101,6)	264 (84,0)	370s	479-482 (27,8)	227 (46,5)	272 (84,9)	392 (15,9)	520 (54,2)	241 (54,6)	288 (55,4)	367 (7,1)	591 (93,5)
3-Hydroxy-1-methyl-phenazin (XIV)	216-219 (23,1)	260,5 (77,5)	361 (8,9)	412 (6,3)	225 (24,2)	268,5 (67,6)	386-387 (19,4)	466-467 (7,3)	232-233 (28,0)	282 (64,2)	365 (6,2)	483 (7,7)

	Methanol			
7-Acetoxy-4,5-dimethyl-phenoxazon-(2) (XIIIAc)	217 (26,3)	256 (17,0)	378-380 (14,2)	450 (11,8)
Acetat des Phenazins von VIa (XAc.)		256 (103,0)	373-376 (26,3)	455 (12,8)
Acetat des Phenazins von VIb (XIAc.)	210 (59,7)	257 (199,0)	373 (49,5)	451 (17,5)
3-Acetoxy-1-methyl-phenacin (XIVAc.)	208,5 (31,9)	253 (101,0)	362 (13,1)	

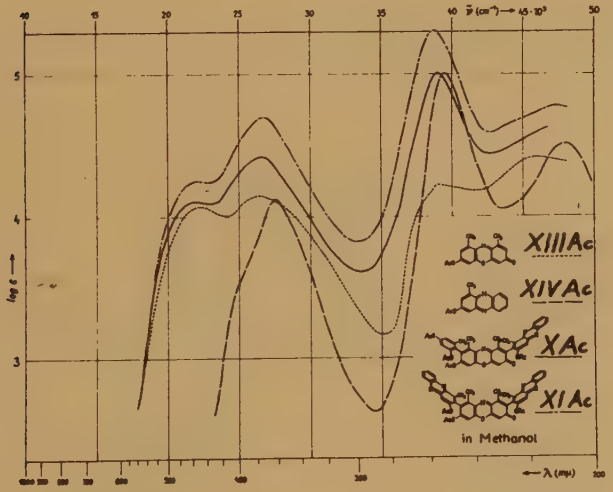
s = Schulter

x) Eisessig wurde zugesetzt, um die Dissoziation der 7-Hydroxy-phenoxazone zurückzudrängen.

Die dennoch vorhandene geringe gegenseitige Beeinflussung der Chromophore zeigt sich in einer langwelligen Verschiebung der Banden von nur 5 bis 10 mμ, die man auch bei nichtmesomeriefähigen Substituenten, z.B. Alkylgruppen, erwarten muß. (Abbild. 1, Tabelle 1).

Die Spektren der Acetate ergeben sich ebenfalls durch Addition der Spektren der acetylierten Teilchromophore. (Abbild. 2, Tabelle 1).

Aus der durch die Spektren und Elementaranalysen gesicherten Konstitution der Phenazine X und XI folgt die Richtigkeit der schon früher [6] für die Nebenkomponenten des Orceins angegebenen Formeln Va, VIa, Vb und VIb.



Abbild. 2: Spektren der Acetate von den Phenazinderivaten der Nebenkomponenten VIa (XAc) und VIb (XIAc), 7-Acetoxy-4,5-dimethyl-phenoxazon-(2) (XIIIAc) und 3-Acetoxy-1-methyl-phenazin (XIVAc) in Methanol.

III. Der Reaktionsmechanismus der Orceinbildung.

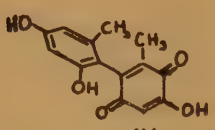
Orcein entsteht durch Autoxydation von Orcin in wäßrigem Ammoniak. Bei der Darstellung und Isolierung der Einzelkomponenten hatte sich das Stehenlassen einer 10 bis 15 proz. Orcinlösung in halbkonzentriertem Ammoniak an der Luft als optimale Bedingung für die Farbstoffbildung herausgestellt [6]. Es konnte nun chromatographisch festgestellt werden, daß neben den Farbstoffen (S. 1) stets geringe Mengen Henrichsches Chinon (XV und XVI) entstehen, und zwar bildet sich in den ersten zwei bis drei Stunden zunächst nur Henrichsches Chinon, bevor die Farbstoffbildung beginnt. Nach etwa einem Tag nimmt die Chinonmenge nicht mehr wesentlich zu, während die Farbstoffbildung weitergeht.

Rührt man eine ammoniakalische Orcinlösung statt an der Luft unter reinem Sauerstoff, so entsteht kein Farbstoff, sondern nur Henrichsches Chinon.

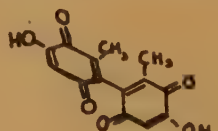
Um dem Mechanismus der Orceinbildung näherzukommen, wurde zunächst die Entstehung des Henrichschen Chinons aus Orcin untersucht.

A) Die Bildung des Henrichschen Chinons.

F.Henrich, W.Schmidt und F.Rossteutscher [8] erhielten durch Autoxydation von Orcin in wäßrigem Kaliumhydroxyd ein Chinon, das H.Musso [9] in zwei Chinone trennen konnte und deren Konstitution als Monochinon (XV) und Dichinon (XVI) bewiesen wurde.



XV

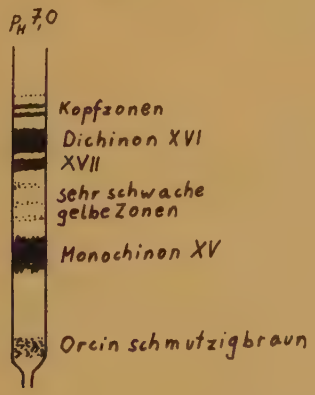


XVI

Läßt man eine 6proz. Orcinlösung in Kalilauge (p_H 12.7) in großen Petrischalen an der Luft bei Raumtemperatur stehen, so erhält man das rohe Henrichsche Chinon in 40 bis 50 % d.Th..

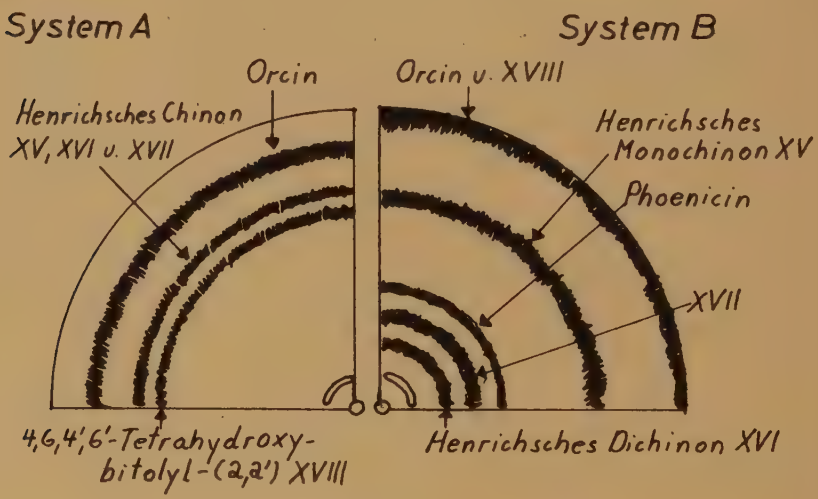
Die Menge des Reaktionsproduktes nahm nach zwei Tagen nicht mehr wesentlich zu, nur der Gehalt an Dichinon stieg bis zum sechsten Tag von etwa 5 auf 10 % auf Kosten des Monochinons, das in 26 proz. Ausbeute gewonnen wurde.

Die sauren Mutterlaugen wurden mit Butanol, Äther und Chloroform ausgeschüttelt. Dabei blieben etwa 15 % des Reaktionsproduktes in der wäßrigen Lösung, 50 % waren durch wenig schmutzigbraune Substanzen verunreinigtes Orcin. Der Rest bestand aus den gleichen Chinonen wie das auskristallisierte Rohchinon. Um die neben den beschriebenen Chinonen XV und XVI entstehenden Produkte zu untersuchen, wurden größere Mengen Rohchinon und Mutterlaugen an Cellulosepulversäulen im System Butanol / Phosphatpuffer p_H 7 getrennt. Die Säulen zeigten nebe den starken Zonen der Chinone XV (26 %) und XVI (10 % d.Th.) noch eine schwächere braune Zone XVII (2 % d.Th.) zwischen dem Mono- und Dichinon und zwei braune Kopfzonen (0.85 % d.Th.). Die Kopfzonen lassen sich in anderen Systemen in mehrere Zonen auftrennen. Sie stellen anscheinend Polymere des Henrichschen Chinons dar (s. S. 16), wurden aber nicht weiter getrennt. Es waren noch Spuren (unter 0.01 %) gelber Substanzen an den Säulen zu sehen, deren Aufarbeitung sich nicht lohnte.

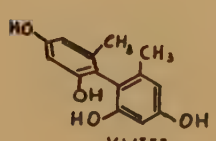


Abbild. 3: Trennung von rohem Henrichschen Chinon an einer Cellulosepulversäule im System Butanol / Phosphatpuffer p_H 7.0.

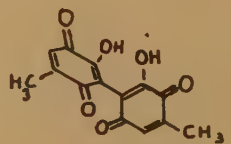
Durch Chromatographie an Papier und Cellulosesäulen in den Systemen Butanol / Dibutyläther / Wasser / Eisessig / Aceton (2:5:5:2:9) (System A) und Butanol / Phosphatpuffer p_H 7.0 (System B) ist es möglich, die Bestandteile des Henrichschen Chinons, Phoenicin (XIX), Orcin und 4,6,4',6'-Tetrahydroxy-bitolyl-(2,2') (XVIII) nebeneinander nachzuweisen (Abbild. 4). Die Phenole werden durch Besprühen mit Sulfanilsäurediazoniumchlorid sichtbar gemacht - eine sehr empfindliche Nachweismethode -.



Abbild. 4: Trennungsmöglichkeiten für verschiedene Chinone und Polyphenole an Papierchromatogrammen in den Systemen
A : Butanol / Dibutyläther / Wasser / Eisessig / Aceton (2:5:5:2:9) und
B : Butanol/Phosphatpuffer p_H 7.0.



XVIII

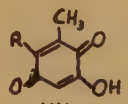


XIX

.Es konnte auf diese Weise das völlige Fehlen von Tetrahydroxybitolyl (XVIII) und Phoenicin (XIX) sowohl im kristallisierten Henrichschen Rohchinon als auch in der Mutterlauge nachgewiesen werden.

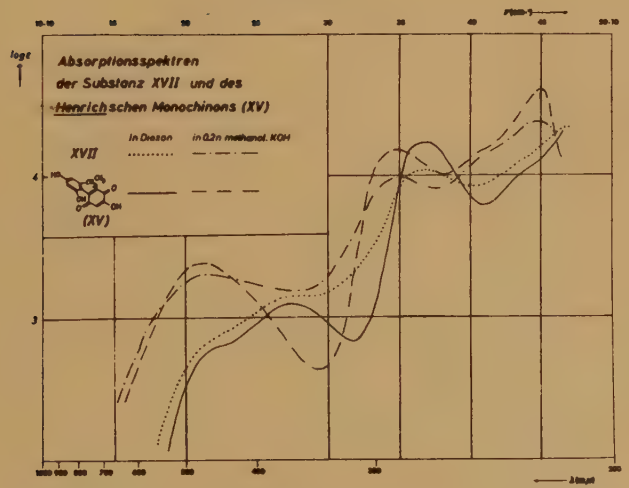
Die Konstitution der braunen Substanz XVII aus Henrichschem Chinon.

Die Substanz XVII war chromatographisch rein, kristallisierte aber nicht, da sie anscheinend Spuren nicht abzutrennender Verunreinigungen enthielt. Die Spektren im sichtbaren und UV-Licht zeigten keine sehr ausgeprägten Banden, ähnelten aber sowohl in Dioxan als auch in methanolischem Alkali sehr denen des Henrichschen Monochinons (XV) (Abbild. 5) und ließen auf ein substituiertes 6-Hydroxy-toluchinon schließen. Mit 6-Hydroxy-toluchinon (XXI) ist XVII nicht identisch.



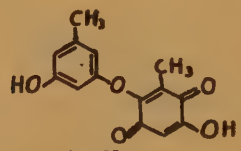
XX

XXI: R=H

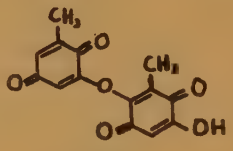


Abbild. 5: Vergleich der Absorptionsspektren von Henrichschem Monochinon (XV) und der Substanz XVII.

In der Chemie der Phenoloxydation sind neben C-C-Verknüpfungen (wie bei XV und XVI) auch Dimerisierungen über den Phenolsauerstoff zu Aryläthern bekannt [10,11,12]. Es wäre zu erwarten, daß bei der Autoxydation des Orcins auch die dem Henrichschen Chinon (XV und XVI) isomeren Verbindungen XXII und XXIII entstehen.



XXII



XXIII

Beide Verbindungen (XXII und XXIII) enthalten eine stark saure Hydroxylgruppe im Hydroxytoluchinonteil, XXII dazu noch eine normale phenolische Hydroxylgruppe.

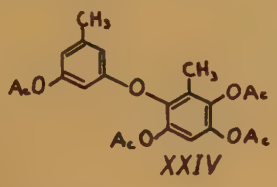
Bei der potentiometrischen Titration mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge sollte XXIII wie Henrichsches Dichinon (XVI) am Äquivalenzpunkt einen scharfen Potentialsprung ergeben, jedoch im Gegensatz zu XVI pro Mol nur ein statt zwei Mol Alkali verbrauchen. Die Titrationskurve von XXII müßte ebenfalls nach Verbrauch von 1 Mol Alkali einen Sprung aufweisen, der jedoch durch den Einfluß der phenolischen Hydroxygruppe wesentlich flacher sein sollte.

Die potentiometrische Titration von XVII zeigte einen Kurvenverlauf mit einem Wendepunkt nach Verbrauch von 0.89 Mol Lauge pro Mol XVII, wenn man das Molekulargewicht von XXII ($C_{14}H_{12}O_5$, MG=260.24) annimmt.

XVII ließ sich in Acetanhydrid mit Palladium auf Bariumsulfat als Katalysator unter schneller Aufnahme (2 Stdn.) von 1 Mol Wasserstoff, berechnet auf das Molekulargewicht von XXII, hydrieren. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wurde im Wasserstoffstrom absolutes Pyridin zugegeben, über Nacht unter Wasserstoff stehengelassen und nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel in Chloroform in 33 proz. Ausbeute ein farbloses bei 92° schmelzendes Leukoacetat gewonnen.

Die Elementaranalyse und Acetylbestimmung stimmten auf ein Leukoacetat $C_{22}H_{22}O_9$, MG 430,40 (XXIV), das aus XXII durch reduzierende Acetylierung hervorgehen müßte.

Die kryoskopische Bestimmung in Benzol nach Beckmann ergab ein Molekulargewicht von 487 ± 10 %.

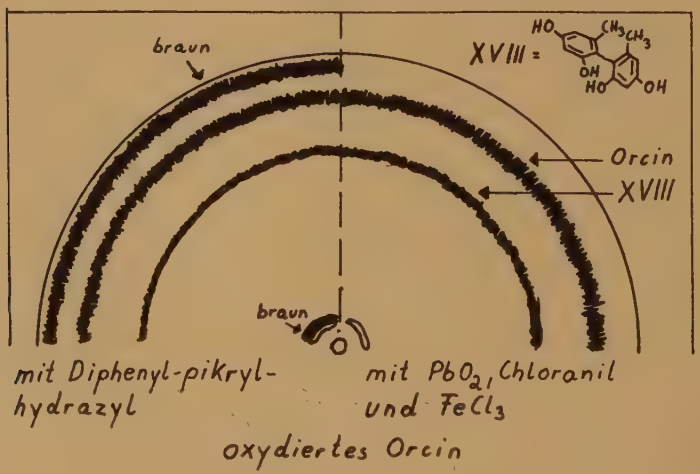


XXIV

Damit ist die Formel des Äthermonochinons XXII für die Substanz aus Zone XVII gesichert.

Da es nicht gelungen war, Zwischenprodukte der Bildung des Henrichschen Chinons zu isolieren, wurde zunächst der Einfluß verschiedener Oxydationsmittel auf Orcin genauer untersucht.

In unpolaren Lösungsmitteln (Benzol) wurde Orcin von Quecksilberoxyd nicht angegriffen. Durch hochaktives Bleidioxyd nach R.Kuhn und I.Hammer [13] und durch Chloranil nach mehrstündigem Kochen, durch Diphenyl-pikryl-hydrazyl in der Kälte und durch längeres Schütteln mit Eisen-III-chlorid in feuchtem Äther wurde es in geringer Menge zu 4,6,4';6'-Tetrahydroxybitolyl-(2,2') (XVIII) oxydiert, das papierchromatographisch eindeutig nachgewiesen wurde. Nur mit Diphenylpikrylhydrazyl traten neben Orcin und XVIII noch andere braune Zonen auf (siehe Abbild. 6).



Abbild. 6: Papierchromatogramm im System A von Oxydationsprodukten des Orcins.

Belichtung einer gesättigten benzolischen Orcinlösung im Sauerstoffstrom mit einer Quecksilbertauchlampe HPK 125 W (Philips) ließ nach 24 Stdn. Spuren von XVIII entstehen. Nach 88 Stdn. war kein XVIII und auch kein Orcin mehr vorhanden, sondern nicht näher untersuchte weiße Substanzen, die nicht mit diazotierter Sulfanilsäure kuppelten.

Belichtet man eine benzolische Lösung von Orcin und Benzophenon als Dehydrierungsmittel im Molverhältnis 1:1, so fällt in etwa 3 Stdn. in 83 proz. Ausbeute ein weißes Produkt aus. Aus der Lösung kristallisiert nach starkem Einengen reines Benzpinakon (Schmp. 187°).

25 % der ausgefallenen weißen Substanz sind in heißem Wasser unlöslich, lassen sich mit Sulfanilsäurediazotat nicht kuppeln und nicht nach Teuber zu einem Chinon oxydieren. Es wird vermutet, daß es sich um Polyäther handelt.

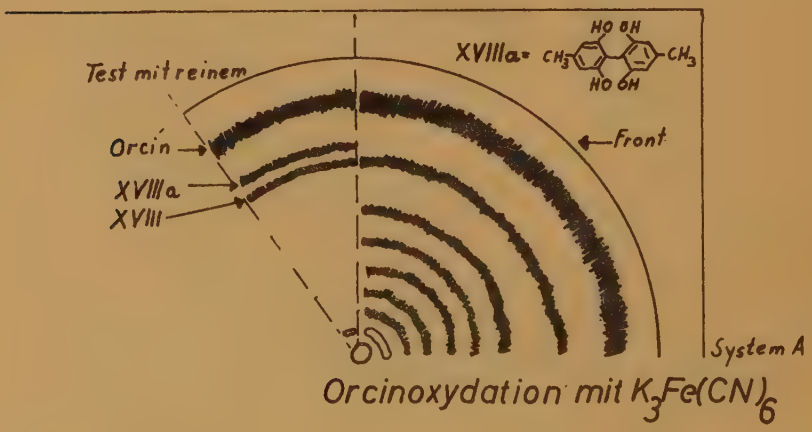
Die restlichen 75 % zeigen im Papierchromatogramm System A nach Anfärben mit diazotierter Sulfanilsäure neben wenig Orcin viel 4,6,4',6'-Tetrahydroxybitolyl-(2,2') (XVIII) und mehrere langsamer wandernde Zonen (siehe Abbild. 7 Segment A).

Abbild. 7: Papierchromatogramm im System A mit den verschiedenen Reinigungsstufen bei der Isolierung von XVIII aus dem Belichtungsprodukt Orcin mit Benzophenon.

Die langsam wandernden Zonen lassen sich mit Frémy-salz zu Chinonen oxydieren, die mit den aus Henrichschem Rohchinon gewonnenen Kopfzonen (s. S. 9) identisch sind und stellen wohl Polymere des Orcins dar.

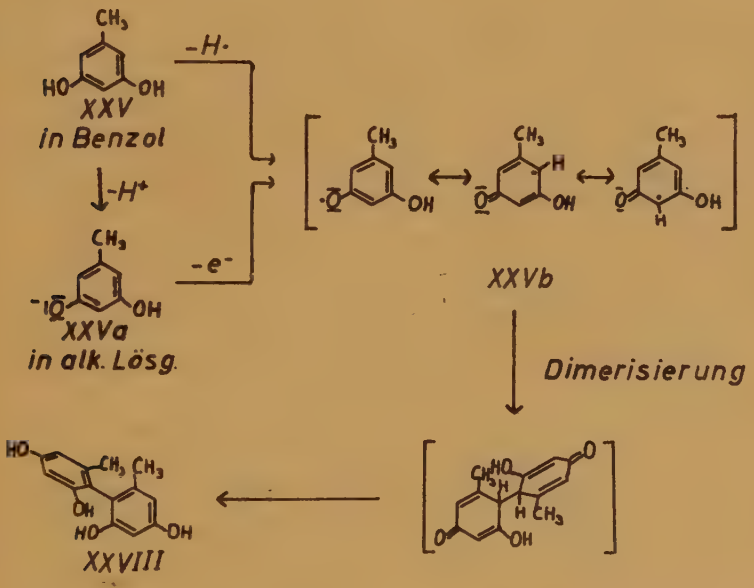
Durch Chromatographie an Cellulosesäulen (System A) wurde aus dem wasserlöslichen Anteil zu 25 % d.Th. rohes XVIII gewonnen (Abbild. 7 Segment B), davon war aber nur die Hälfte in Wasser löslich. Der lösliche Anteil ließ sich widerum nur in 40 proz. Ausbeute bei 150 bis 170° im Hochvakuum sublimieren (Abbild. 7 Segment D) und aus Chloroform zu weißen Kristallen vom Schmp. 232° umkristallisieren. Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum bewiesen die Identität mit 4,6,4',6'-Tetrahydroxybitolyl-(2,2') (XVIII).

Die gleichen Reaktionsprodukte wie bei der Belichtung mit Benzophenon bekommt man durch Zutropfen einer Kaliumferricyanidlösung zu einer stark turbinierten alkalischen wäßrigen Orcinlösung unter Stickstoff (Abbild. 8).



Abbild. 8: Papierchromatogramm im System A der Oxydationsprodukte aus Orcin und Kaliumferricyanid in Alkali.

Die Entstehung des Tetrahydroxybitolyls (XVIII) kann man folgendermaßen formulieren: Orcin verliert zuerst ein Wasserstoffatom (oder Elektron und Proton) und das entstandene mesomere Radikal XXVb dimerisiert in o-Stellung zur Methylgruppe zum instabilen Dion, welches sich sofort zu XVIII umlagert.



Alle anderen gefundenen Produkte werden ebenfalls durch Dimerisierung oder Polymerisation des Orcylradikals (XXVb) entstehen, wobei auch eine Verknüpfung über Sauerstoffbrücken zu Äthern möglich ist. Solche Polyäther des Orcins liegen anscheinend in den wasserunlöslichen Oxydationsprodukten der Orcinbelichtung mit Benzophenon vor.

Leitet man bei den beschriebenen Versuchen, Orcinbelichtung mit Benzophenon und Orcinoxydation mit Ferricyanid, gleichzeitig Sauerstoff durch die Reaktionslösung, so erhält man neben den beschriebenen Produkten etwa in gleichen Mengen Henrichsches Monochinon (XV) und das Ätherchinon XVII und Spuren vom Henrichschen Dichinon (XVI).

Es ist bemerkenswert, daß im Gegensatz zur Autoxydation des Orcins bei diesen Versuchen neben Henrichschem Chinon auch

Tetrahydroxybitolyl (XVIII) im Chromatogramm deutlich zu erkennen ist.

Durch Fentons Reagenz erzeugte OH-Radikale waren das einzige Oxydationsmittel außer Sauerstoff, mit dem man Orcin in Henrichsches Chinon überführen konnte. Es wurden zu einer gerührten schwefelsauren Orcinlösung gleichzeitig äquivalente Mengen Eisen-II-sulfat und 30 proz. Wasserstoffperoxyd langsam zugetropft. Dabei entstanden etwa gleiche Mengen Henrichs Monochinon (XV) und das Äthermonochinon XVII, jedoch praktisch kein Dichinon (XVI). Wasserstoffperoxyd allein bei Abwesenheit von Luft bildet in alkalischen und ammoniakalischen Lösungen aus Orcin nur sehr wenig Henrichsches Chinon und schwarzbraune undefinierbare Substanzen.

Oxydationsmittel, die nur einen "Einelektronenübergang" bewirken (z.B. Ferricyanid), führen bei Abwesenheit von Sauerstoff in keinem Fall, auch nicht in wäßrig alkalischem Medium zu Chinonen.

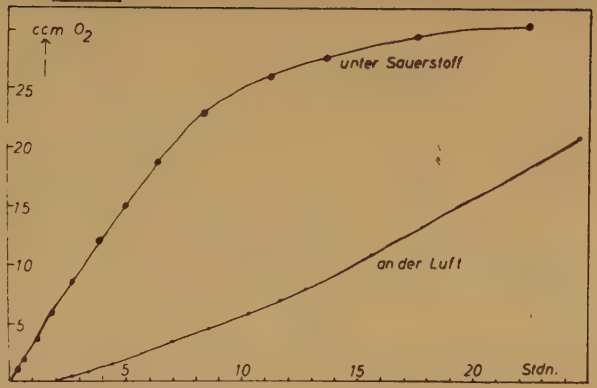
Nach diesen Versuchen ist allgemein zu sagen, daß der eingebaute Chinonsauerstoff nicht aus dem Wasser stammen kann, sondern entweder direkt aus dem Luftsauerstoff oder aus durch ihn gebildeten OH-Radikalen.

Die Beschleunigung der Chinonbildung um mehrere Zehnerpotenzen durch Belichtung mit Benzophenon oder durch Zutropfen von Ferricyanid in Gegenwart von Sauerstoff, spricht dafür, daß der Sauerstoff nicht am Orcin (XXV) oder am Orcylion (XXVa) angreift, sondern am Orcylradikal, das durch die Oxydationsmittel gebildet wird. OH-Radikale jedoch reagieren unmeßbar rasch sowohl mit undissoziiertem (Versuche mit Fentons Reagenz in saurer Lösung) als auch mit dissoziiertem Orcin zu Henrichschem Chinon.

Es ist folglich zu vermuten, daß bei der Autoxydation Orcin von während der Reaktionen intermediär entstehenden Radikalen zum Orcylradikal (XXVb) dehydriert wird, das dann weiter mit Sauerstoff reagieren kann.

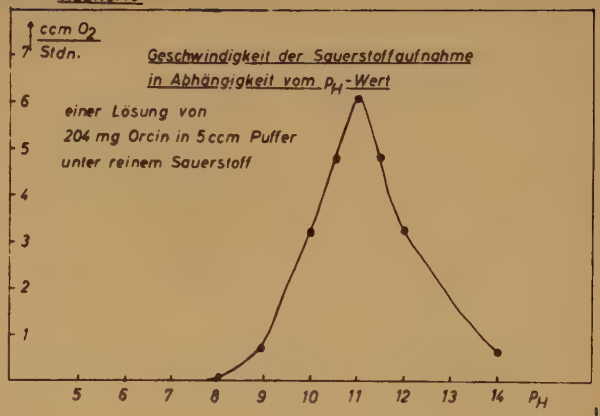
Um die Verhältnisse genauer zu studieren, wurden die Sauerstoffaufnahmen der alkalischen Lösungen von Orcin, 4,6,4',6'-Tetrahydroxybitolyl-(2,2') (XVIII) und Henrichschem Monochinon (XV) in Abhändigkeit von der Zeit in der von W.Brackmann und E.Havinga [14] beschriebenen Apparatur gemessen. Es zeigte sich allgemein, daß die Sauerstoffaufnahme unter reinem Sauerstoff wesentlich schneller verlief als unter Luft, daß die Reaktion an der Luft erst nach einer Induktionsperiode von ca. 1,5 Stdn.,

Abbild. 9

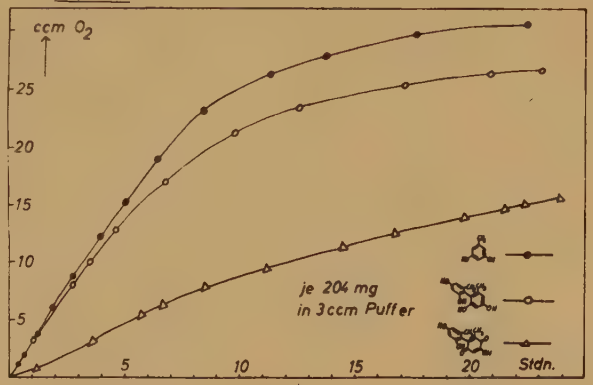


Sauerstoffaufnahme von 204mg Orcin in 3ccm Puffer p_H 11,0

Abbild. 10

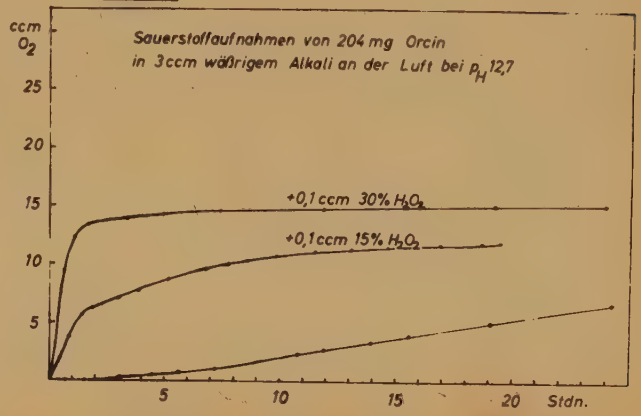


Abbild. 11



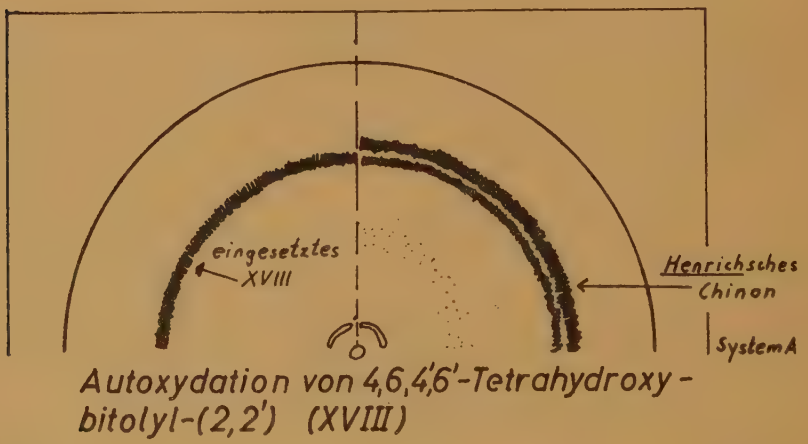
Sauerstoffaufnahmen bei p_H 11 unter reinem Sauerstoff

Abbild. 12



unter reinem Sauerstoff aber sofort begann und stark vom p_H-Wert der Lösungen abhängig war. (Abbild. 9 u. 10).

Die Geschwindigkeiten der Sauerstoffaufnahmen beim Tetrahydroxybitolyl (XVIII) und beim Henrichschen Monochinon (XV) waren sehr ähnlich wie beim Orcin (Abbild. 11)*. Da Tetrahydroxybitolyl (XVIII) vom Sauerstoff nicht schneller oxydiert wird als Orcin, müßte es in der Autoxydationslösung des Orcins ebenso zu finden sein wie Orcin (XXV) und Henrichsches Monochinon (XV), wenn XVIII ein Vorprodukt des Henrichschen Chinons wäre. XVIII bildet in alkalischer Lösung an der Luft auch Henrichsches Chinon, es bleibt aber auch hier wie bei der Autoxydation des Orcins unverändertes Ausgangsprodukt zurück (Abbild. 13).



Abbild. 13: Papierchromatogramm im System A vom Autoxydationsprodukt des 4,6,4',6'-Tetrahydroxybitolyl-(2,2') (XVIII).

Wird XVIII durch Oxydation mit Ferricyanid oder durch Belichtung mit Benzophenon gebildet, so ist es auch bei starkem Durchleiten von Sauerstoff genau wie Orcin neben Henrichschem Chinon in der Lösung zu finden. All das deutet darauf hin, daß die Autoxydation des Orcins gar nicht oder bestimmt nicht in wesentlichem Maße über XVIII verläuft; denn es ließ sich in der Autoxydationslösung unter diesen Bedingungen nie nachweisen.

* Man beachte, daß bei den Messungen in Abb. 11 nicht äquimolare sondern gleiche absolute Mengen eingewogen wurden!

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Orcinoxydation ist am größten bei p_H 11. In starkem Alkali (p_H 14) findet man wie bei p_H 9 nur noch eine sehr geringe, in neutralem bis sauren Medium gar keine Sauerstoffaufnahme. Es scheint für die Autoxydation also nötig zu sein, daß gerade eine phenolische Hydroxygruppe des Orcins (pK_{a1} für Orcin 9.60 [15]) dissoziiert ist (Abbild. 10)

Die Induktionsperiode (Abbild. 9) und das anfängliche Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit deuten darauf hin, daß der Luftsauerstoff selbst nur sehr schlecht mit dem Orcylion zu reagieren vermag, im weiteren Verlauf der Reaktion aber Produkte entstehen, die die Oxydation katalysieren. Das Endprodukt, Henrichsches Chinon, hat keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Induktionsperiode, wie Zusätze von XV und XVI zur Autoxydationslösung zeigen.

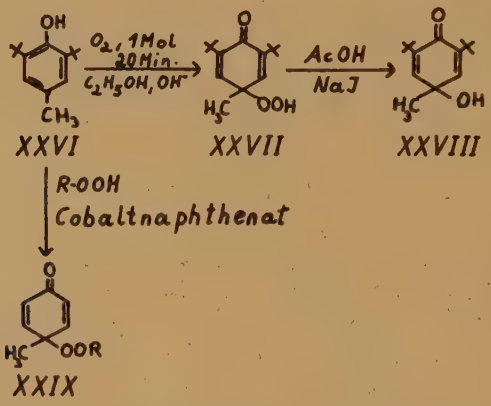
Setzt man zu der alkalischen Orcinlösung Wasserstoffperoxyd hinzu, so beginnt die Sauerstoffaufnahme und Bildung des Henrichschen Chinons auch unter Luft sofort. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist etwa proportional der Menge des zugesetzten Wasserstoffperoxyds. Ist alles Wasserstoffperoxyd verbraucht, verläuft die Reaktion wie gewöhnlich (Abbild. 12). Auch unter Sauerstoff geht die Reaktion mit Wasserstoffperoxyd wesentlich schneller.

Es ist anzunehmen, daß das Orcinanion (XXVa) von Wasserstoffperoxyd oder dessen Zerfallsprodukten, OH-Radikale, angegriffen wird und Orcylradikale (XXVb) bildet, die erst dann mit Sauerstoff weiterreagieren.

Ob bei der Orcinautoxydation intermediär Wasserstoffperoxyd entsteht, wurde durch Zusatz von Katalase zu klären versucht. Katalase hat jedoch keinen Einfluß auf die Reaktion, so daß darüber nichts ausgesagt werden kann.

Spuren von Kupferionen und Kaliumferricyanid (0.001 Mol) hatten keinen Einfluß auf die Induktionsperiode, größere Mengen (0.01 Mol) führten jedoch zur sofortigen Sauerstoffaufnahme auch unter Luft. Dieses und die Tatsache, daß der Beginn der Reaktion vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist, lassen darauf schließen, daß der Sauerstoff selbst das Orcin in langsamer von der Sauerstoffkonzentration abhängigen Reaktion angreift und nicht etwaige Spuren von Schwermetallionen die Reaktion starten müssen.

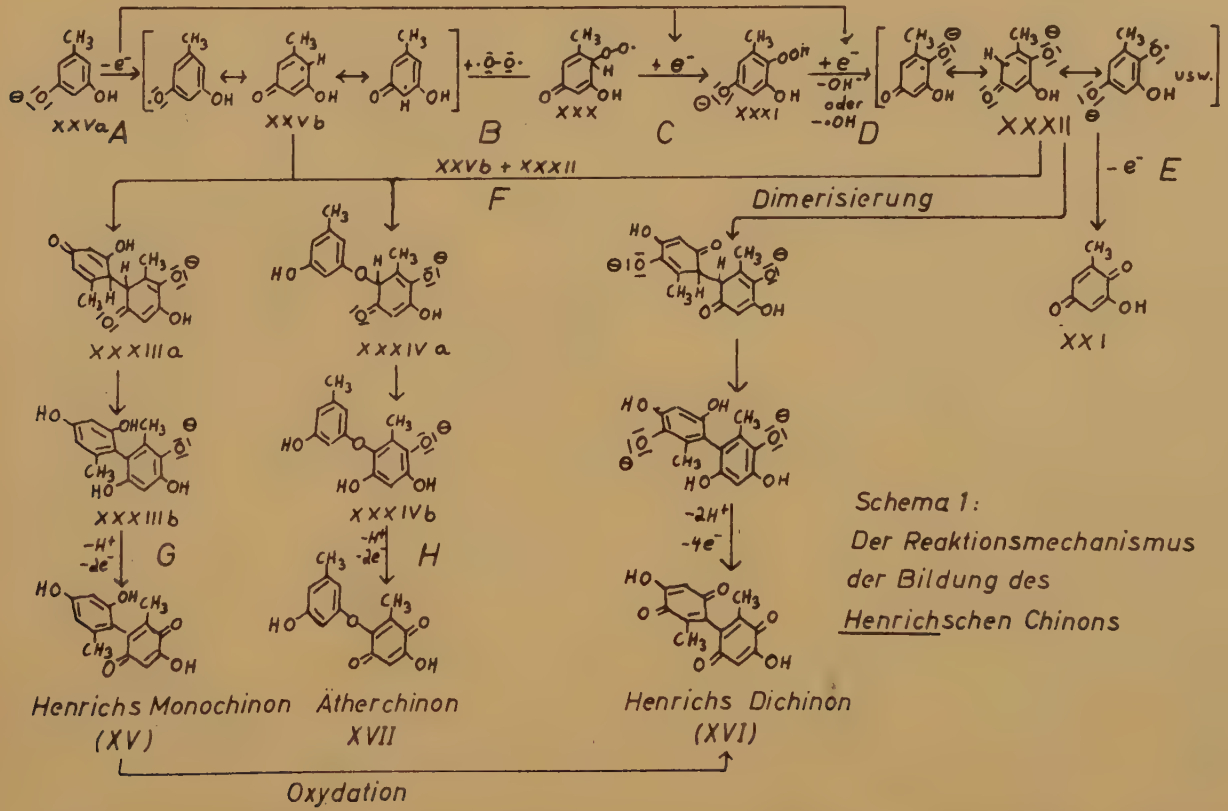
Für den Angriff des Sauerstoffs auf Orcin bzw. auf das Orcylradikal mußten Modellversuche mit sterisch gehinderten Phenolen aus der Literatur hinzugezogen werden. M.S.Kharash und B.S.Joshi [16] erhielten beim Schütteln einer alkalisch äthanolischen Lösung von 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (XXVI) mit Sauerstoff in 20 Min. in 86 % d.Th. ein 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-4-hydroperoxy-2,5-cyclohexadienon (XXVII), das mit Natriumjodid und langsamer auch durch Stehenlassen in Alkali die entsprechende 4-Hydroxy-Verbindung XXVIII bildete.



Mit Tert.-butylhydroperoxyd in Gegenwart von Kobaltnaphthenat bildet XXVI nach T.W.Campbell und G.M.Coppinger [17] das Peroxyd XXIX.

Ganz ähnlich wird auch Orcin mit Sauerstoff reagieren (Schema 1). Nach den kinetischen Untersuchungen beginnt die Reaktion mit einem Angriff von Sauerstoff auf das Orcylion (Reaktion A). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist klein und vom Sauerstoffpartialdruck abhängig. Dabei entstehen - wahrscheinlich durch Abgabe eines Elektrons vom Orcin an den Sauerstoff - Orcylradikale (XXVb), die nun in schneller Reaktion Sauerstoff zum Peroxyradikal XXX addieren (Reaktion B). XXX wird wesentlich schneller als Sauerstoff weiteres Orcin zum Radikal oxydieren und selbst dabei unter Verschiebung oder Abdissoziation eines Protons das Hydroperoxyd XXXI oder dessen Anion bilden (Reaktion C).

XXXI oxydiert Orcin oder andere Zwischenstufen unter Übernahme eines Elektrons und Abdissoziation von OH-Ionen (analog



Schema 1:
Der Reaktionsmechanismus der Bildung des Henrichschen Chinons

der Bildung von OH-Radikalen und OH-Ionen aus Wasserstoffperoxyd und Eisen-II-ionen) und bildet dabei das Semichinon des 6-Hydroxy-toluchinons XXXII. Es wäre aber auch denkbar, daß XXXI direkt zu XXXII und einem OH-Radikal zerfällt, jedoch erscheint der erste Weg wahrscheinlicher (Reaktion D).

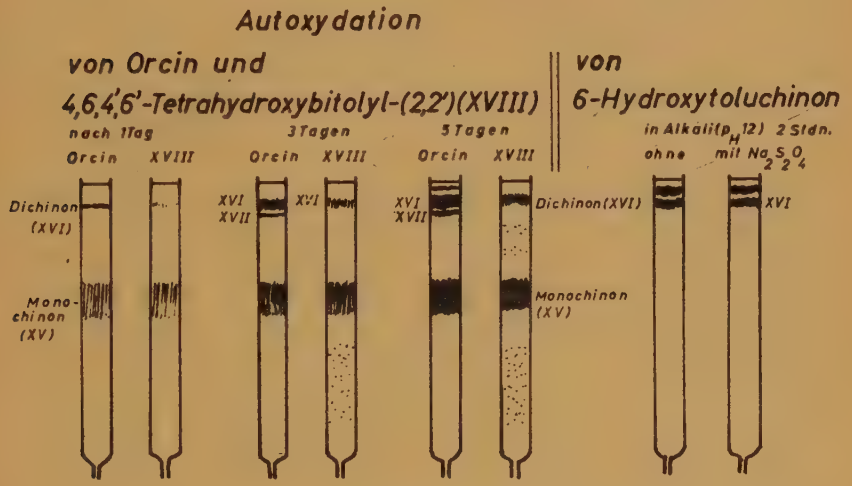
Das Semichinon XXXII könnte durch Entzug eines Elektrons zum 6-Hydroxytoluchinon (XXI) (Reaktion E) oder mit den in der Lösung vorhandenen und stets nachgebildeten Orcylradikalen (XXVb) zu XXXIIIa und XXXIVa reagieren (Reaktion F), die sich sofort zu den stabileren Hydrochinonstufen XXXIIIb und XXXIVb umlagern. Durch Dimerisierung des Semichinons XXXII entsteht in analoger Weise das Hydrochinon des Henrichschen Dichinons. Die Hydrochinone werden über die Semichinonstufen zu den gefundenen Komponenten des Henrichschen Chinons XV, XVI und XVII weiteroxydiert. Alle Experimente sprechen für diesen Reaktionsverlauf.

Als Intermediärprodukt läßt sich kein Tetrahydroxybitolyl (XVIII) nachweisen, wie auf Seite 20 gefordert wird. Es soll jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden, daß die Reaktion in sehr geringem Maße auch über XVIII verläuft, das durch Dimerisierung von Orcylradikalen (XXVb) entstehen könnte und dann wie Orcin mit Sauerstoff über Peroxyde zum Henrichschen Chinon weiterreagieren würde.

Die Induktionsperiode, ihre Aufhebung durch Wasserstoffperoxyd und das nachfolgende Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit werden dadurch erklärt, daß der Sauerstoff Orcin nur langsam angreift, dann aber durch die Reaktionen B und C Zwischenprodukte entstehen, die Orcin oxydieren können. Mit den Orcylradikalen aber reagiert der Sauerstoff sehr schnell.
Hydrochinone werden, wie T.H.James, J.M.Snell und W.Weissberger [18 u. 19] an verschiedenen Beispielen zeigten, schnell durch Sauerstoff oxydiert, wobei oft Wasserstoffperoxyd entsteht. Es ist zu erwarten, daß auch bei der Orcinautoxydation die intermediär auftretenden Hydrochinone des Henrichschen Chinons vom Sauerstoff selbst leicht angegriffen werden und über die Semichinone die Endprodukte XV, XVI und XVII bilden.

Henrichsches Dichinon (XVI) entsteht bekanntlich (S. 9) in geringerer Menge als Monochinon (XV) und zwar hauptsächlich durch Weiteroxydation von XV (s. S. 9 oben). XVI kann aber auch durch Dimerisierung des Semichinons des Hydroxytoluchinons, XXXII, entstehen. Dafür sprechen folgende Versuche:

Abbild. 14 zeigt eine Reihe von Testsäulen mit den nach einem Tag, drei und fünf Tagen entstandenen Autoxydationsprodukten von Orcin und 4,6,4',6'-Tetrahydroxybitolyl-(2,2') (XVIII) nebeneinander. Es ist zu sehen, daß aus Orcin in gleicher Zeit stets mehr Henrichsches Dichinon (XVI) gebildet wird als aus Tetrahydroxybitolyl (XVIII), aber etwa gleiche Mengen Monochinon (XV).



Abbild. 14: Cellulosepulversäulen im System B (n-Butanol/Phosphatpuffer p_H 7.0) mit den Autoxydationsprodukten von Orcin, 4,6,4',6'-Tetrahydroxybitolyl-(2,2')(XVIII) und 6-Hydroxytoluchinon (XXI).

Nach diesen Versuchen muß angenommen werden, daß aus Orcin sowohl durch Dimerisierung des Semichinons vom Hydroxytoluchinon (XXXII) als auch durch Weiteroxydation von Henrichschem Monochinon (XV) das Dichinon (XVI) gebildet wird, während es aus Tetrahydroxybitolyl (XVIII) nur über das Monochinon (XV) entstehen kann und damit auch nur in geringerer Menge als aus Orcin.

Da die Konzentration von Orcylradikalen in der Autoxydationslösung von Orcin stets größer ist als die des Semichinons XXXII,

bilden sich aber aus Orcin vornehmlich die Monochinone XV und XVII.

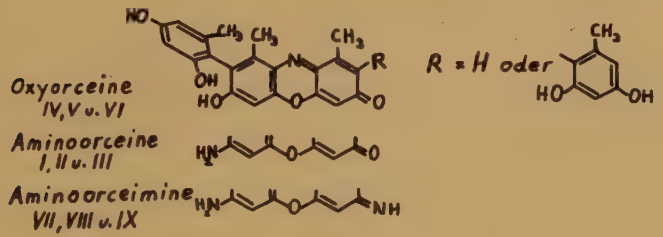
6-Hydroxytoluchinon (XXI), das nach Schema 1 (Reaktion E) auch durch Autoxydation von Orcin entstehen könnte, wird in der Reaktionslösung nicht gefunden, da es sehr unbeständig ist. Läßt man XXI in Phosphatpuffer p_H 12.8 zwei Stunden an der Luft stehen, so zeigt das Chromatogramm der Lösung kein Ausgangsprodukt mehr, sondern eine mit Henrichschem Dichinon (XVI) gleichlaufende und eine starke folgende braune Zone, die anscheinend aus mehreren Komponenten besteht. Die gleichen Produkte bekommt man, wenn man Hydroxytoluchinon (XXI) bei p_H 12.8 mit Dithionit bis zur Entfärbung reduziert und dann an der Luft reoxydieren läßt (Abbild. 14). Aus beiden Versuchen zusammen wurde durch Chromatographie an Cellulosepulversäulen (System B) die erste Zone als brauner Lack (5 % d.Th.) isoliert, der mit Dithionit und Ammoniak die Orceinnebenkomponenten Vb u. VIb gab (s. S. 37). Diese Tatsache und der R_F-Wert beweisen die Identität mit XVI. Bei p_H-Werten zwischen 7 und 11 entsteht praktisch kein Dichinon (XVI) sondern nur undefinierbare braune Substanz. Es ist anzunehmen, daß 6-Hydroxytoluchinon (XXI) durch Dimerisierung seines Semichinons also in Umkehrung der Reaktion E (Schema 1) das Henrichsche Dichinon (XVI) bildet.

Die Orcinbelichtungsversuche mit Benzophenon und Sauerstoff, wie auch die Reaktion der alkalischen Orcinlösung mit Ferricyanid und Sauerstoff (S. 17) mußten neben Henrichschem Chinon auch Tetrahydroxybitolyl (XVIII) liefern, da durch die Dehydrierungsmittel, Benzophenon mit UV-Licht und Ferricyanid, die Konzentration an Orcylradikalen so viel größer war als die Sauerstoffkonzentration, daß die Orcylradikale zum Teil dimerisierten.

Ein direkter Beweis für das intermediär entstehende Hydroperoxyd wie z.B. durch Isolierung aus der Autoxydationslösung konnte nicht gebracht werden. Auch Versuche, aus Orcin in benzolischer Lösung durch Zersetzung von Tert.-butylhydroperoxyd mit Kobaltnaphthenat ein Peroxyd zu gewinnen (analog XXIX [17]), schlugen fehl. Es bildeten sich viele nicht näher identifizierte Reaktionsprodukte, jedoch kein Henrichsches Chinon.

B) Die Bildung des Orceins.

Es ist auffallend, daß bei der Orceinbildung im wesentlichen nur die Farbstoffe I bis IX (S. 1) entstehen, jedoch keine Spur ihrer Chromophore, 7-Amino-4,5-dimethyl-phenoxazon-(2), 7-Hydroxy-4,5-dimethyl-phenoxazon-(2) (Orcirufin, XIII) und 7-Amino-4,5-dimethylphenoxazim-(2).



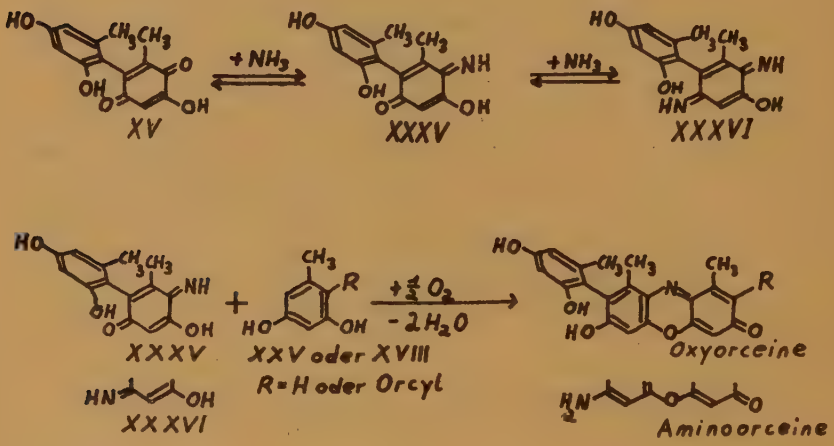
Es sind grundsätzlich zwei Entstehungsmöglichkeiten der Orceinfarbstoffe denkbar:

1. Es bildet sich zunächst das Phenoxazongrundgerüst, das dann durch Orcylgruppen substituiert wird.
2. Die Verknüpfung zweier Orcinmolekeln geschieht vor der Bildung des Phenoxazonsystems.

Die erste Möglichkeit konnte ausgeschlossen werden. Die Phenoxazongrundgerüste sind keine Zwischenprodukte der Orceinbildung, da sie zusammen mit Orcin in ammoniakalischer oder in Alkalilösung mit gleichem p_H-Wert nicht durch Orcylreste zu den Orceinfarbstoffen substituiert werden. Man kann auch durch Luftoxydation von α-Amino- oder δ-Oxy-orcein (I und IV) in Gegenwart von Orcin in alkalischer Lösung kein β- und γ-Amino- oder β - und γ-Oxyorcein (II, III, V u. VI) darstellen.

Die 7-Hydroxygruppe der Oxyorceine und die 7-Aminogruppe der Aminoorceine sind unter den Entstehungsbedingungen nicht austauschbar. Die Orcylsubstituenten der Orceinfarbstoffe I bis IX und die Aminogruppen müssen folglich schon vor der Bildung des Phenoxazonsystems eingeführt worden sein.

Man könnte annehmen, daß die Orceinbildung vom in ammoniakalischer Lösung stets gebildeten Henrichschen Chinon ausgeht und nach folgendem Mechanismus (Schema 2) verläuft.

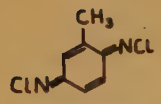


Schema 2

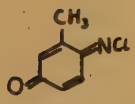
Henrichsches Monochinon (XV) müßte dann in konz. Ammoniak im Gleichgewicht mit dem Chinonmonimin XXXV und dem Diimin XXXVI vorliegen. XXXV und XXXVI könnten mit Orcin oder mit Tetrahydroxybitolyl (XVIII) zu den Orceinfarbstoffen I bis VI oxydiert werden, eventuell über das zunächst gebildete entsprechende Phenoxazin.

Chinonimine müßten sich mit Orcin zu Phenoxazonfarbstoffen umsetzen lassen. Da die Chinonimine mit Wasser sofort zu den Chinonen hydrolisieren, wurden Versuche mit den stabileren Chinoniminchloriden angestellt.

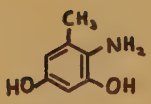
Schon F.Henrich und W.Herold [20] hatten vergeblich versucht, das Hydroxy-toluchinon-moniminchlorid darzustellen. Die Darstellung gelang auch jetzt nicht. Es wurden deshalb die Umsetzungen des Toluchinondiimindichlorids (XXXVII) und des Toluchinonmoniminchlorids (XXXVIII) mit Orcin untersucht.



XXXVII



XXXVIII



IXL

Wurden die Iminchloride mit Orcin in alkalischer Lösung an der Luft gerührt, so konnte man nach wenigen Stunden in der Mischung von XXXVII und Orcin geringe Mengen des 7-Amino-4,5-dimethyl-phenoxazons und eines Farbstoffs, der im R_F-Wert und sonstigem Verhalten dem α-Aminoorcein sehr ähnlich ist, nachweisen, in der Lösung von XXXVIII und Orcin neben viel Henrichschem Chinon nur Spuren von 7-Hydroxy-4,5-dimethylphenoxazon (Orcirufin) (XVIII) und α-Oxyorcein (IV).

In Äthanol auf dem Wasserbad eine Stunde erhitzt gaben XXXVII und Orcin nach Versuchen von H.G.Matthies 7-Amino-4,5-dimethylphenoxazon.XXXVIII und Orcin bildeten Orcirufin (XIII) in guter Ausbeute.

Diese Versuche sprechen dafür, daß die in Schema 2 angegebenen Reaktionen zwischen den Chinoniminen XXXV und XXXVI und Orcin bzw. Tetrahydroxybitolyl (XVIII) unter den Reaktionsbedingungen der Orceinentstehung möglich sind.

Auch die Umsetzung von Aminoorcin (IXL) und Orcin in alkalischer Lösung an der Luft zu Orceinfarbstoffen scheint für das Schema 2 zu sprechen.

Es wurde zu einer an der Luft gerührten Orcinlösung in Phosphatpuffer p_H 11.5 bis 12.0 langsam eine wäßrige Aminoorcinhydrochloridlösung getropft. Die zunächst bräunliche Mischung (Farbe des Henrichschen Chinons) wurde erst farblos, färbte sich aber schnell rötlich und schließlich violett. Nach 20 Min. war alles zugetropft, nach einer Stunde wurde aufgearbeitet. Die Lösung enthielt α-, β- und γ-Oxyorcein (IV, V und VI) neben einer ganzen Zahl anderer in Alkali nach rein blau umschlagender Farbstoffe, die auch aus Aminoorcin allein (s. S. 39 ff.) in alkalischer Lösung an der Luft entstehen.

Es wäre denkbar, daß Aminoorcin (IXL) zum entsprechenden Chinonimin oder dem Semichinon oxydiert wird und mit Orcin oder

Orcylradikalen bzw. Tetrahydroxybitolyl oder dessen Radikal weiterreagiert.

Nicht zu vereinbaren mit dem Mechanismus nach Schema 2 ist die Tatsache, daß in den Reaktionslösungen (S. 11) nie eine Spur Tetrahydroxybitolyl (XVIII) zu finden ist. Außerdem läßt sich die Bildung der Aminoorceimine VII, VIII und IX nicht nach diesem Schema erklären.

Der Mechanismus fordert weiterhin, daß aus Henrichschem Monochinon (XV), Ammoniak und Tetrahydroxybitolyl (XVIII) Orceinfarbstoffe gebildet werden. Man bekommt jedoch weder aus XV noch einer Mischung von XV und XVIII oder aus XVIII allein in wäßrigem Ammoniak an der Luft Farbstoffe. Es bildet sich aus XVIII nur Henrichsches Chinon.

Wie schon erwähnt (s. S. 8), entsteht aus Orcin in ammoniakalischer Lösung nur an der Luft Orcein, unter reinem Sauerstoff jedoch Henrichsches Chinon.

Damit schien dieser Mechanismus zunächst widerlegt. Es sprach anscheinend alles dafür, daß Ammoniak nicht am Henrichschen Chinon angreift und das Chinonimin in wäßriger Lösung nicht vorkommt. Die Versuche mit Aminoorcin waren wohl so zu erklären, daß nicht das Chinonimin, sondern das Semichinon reagiert.

Der Aminostickstoff schien nach einem anderen Mechanismus eingeführt zu werden. Offenbar reagiert Ammoniak nicht mit dem Monochinon (XV) sondern mit einer Vorstufe (Semichinon), die bei zu hohem Sauerstoffpartialdruck so schnell zum Chinon oxydiert wird, daß es nicht mehr zur Reaktion mit dem Ammoniak kommt.

D.D.Coffmann und Mitarb. [21] hatten durch Umsetzung von Olefinen und Aromaten mit aus Hydroxylamin und Titan-(III)-chlorid erzeugten Aminoradikalen additive Dimerisationen nach folgendem Schema bekommen:

$$\cdot NH_2 + M \rightarrow NH_2\text{-}M\cdot \qquad M = \text{monomeres Olefin}$$
$$2\ NH_2\text{-}M\cdot \rightarrow NH_2\text{-}M\text{-}M\text{-}NH_2 \qquad \text{oder Aromat}$$

Bei der Bildung des Henrichschen Chinons könnten nach den Vorstellungen von S. 24 Hydroxylradikale entstehen. Nimmt man an, daß diese auch Ammoniak zu Aminoradikalen dehydrieren, könnte der Stickstoff analog den Versuchen von D.D.Coffmann und Mitarb. in die Orceinvorprodukte eingeführt werden.

Für einen Radikalmechanismus schien auch die Belichtung einer benzolischen Orcinlösung mit Benzophenon im Strom von trocknem Ammoniak und Sauerstoff zu sprechen. Das Orcin wurde in wenigen Minuten praktisch quantitativ zu β- und γ-Oxyorcein, β- und γ-Aminoorcein, etwas Tetrahydroxybitolyl (XVIII) und Spuren α-Oxyorcein (chromatographisch nachgewiesen, Mengen abgeschätzt) umgesetzt. Ohne Sauerstoff oder Benzophenon und im Dunkeln ging die Reaktion nicht.

Ob tatsächlich bei der Orceinentstehung Aminoradikale auftreten, wurde auf verschiedene Weise untersucht.

Fentons Reagenz wurde sehr langsam in eine gerührte ammoniakalische Orcinlösung eingetropft, in der Absicht, durch Hydroxylradikale Aminoradikale freizusetzen. Es entstanden stets nur, wie bei den Versuchen von S. 18, Henrichsches Monochinon (XV) und das Äthermonochinon XVII.

Gleichzeitiges Eintropfen von Hydroxylaminsulfat und Titan-(III)-chlorid in saure und alkalische Orcinlösungen gab Spuren rötlichbrauner unbeständiger Substanzen. Die Hauptmasse Orcin blieb unverändert. Es konnten keine Substanzen nachgewiesen werden, in die Stickstoff eingebaut worden war.

All diese Versuche sprechen gegen die Theorie der Orceinbildung über Aminoradikale.

Farbstoffe aus Orcin und Aminen:

Da keine Zwischenprodukte der Orceinbildung aufgefunden werden konnten, wurde Orcin mit verschiedenen Aminen der Luftoxydation ausgesetzt, in der Hoffnung aminosubstituierte Produkte zu finden. Orcin wurde unter den gleichen Bedingungen wie für die Orceinsynthese in wäßrigen Lösungen von Morpholin, Methylamin, Dimethylamin und Diäthylamin an der Luft oxydiert.

Mit Morpholin bildete sich vor allem Henrichsches Chinon und Spuren einiger anderer farbloser mit Sulfanilsäurediazotat kuppelnder Substanzen. Es konnte jedoch kein Morpholinsubstitutionsprodukt des Orcins oder des Tetrahydroxybitolyls (XVIII) gefunden werden. Die Versuche mit Diäthylamin gaben ein sehr ähnliches negatives Ergebnis.

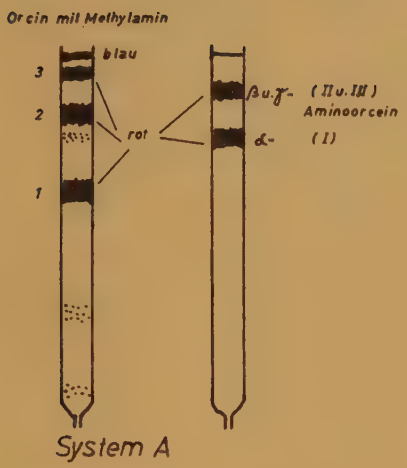
Die Lösungen von Orcin in wäßrigem Dimethylamin und Methylamin färbten sich nach wenigen Stunden violett und nach 4 Tagen wurden feste Farbstoffe abfiltriert.

Aus Orcin und Dimethylamin bildeten sich β- und γ-Oxyorcein (V und VI), sehr wenig α-Oxyorcein, Henrichsches Chinon und eine unlösliche schwarzgefärbte harte Substanz. Eventuelle Zwischenprodukte und Aminoorceine wurden nicht gefunden.

Die Reaktion wird sicherlich nach dem gleichen Mechanismus verlaufen wie die Orceinbildung aus Orcin und Ammoniak. Die Entfernung der Methylgruppen des Dimethylamins nach anfänglichem Einbau in den Aromaten ist durch oxydative Entalkylierung, wie sie L.Horner [22] allgemein für tertiäre Amine beschreibt, verständlich. Bei der Reaktion würde Formaldehyd entstehen, der jedoch in der Reaktionslösung nicht nachgewiesen werden konnte, da Orcin mit Formaldehyd sehr schnell zu einem Harz kondensiert. Die im Reaktionsgemisch gefundene schwarze Substanz scheint ein solches Harz zu sein. Es wurde auch bei der Reaktion von Orcin mit Methylamin gefunden.

Der aus der Lösung von Methylamin und Orcin nach 4 und 15 Tagen abfiltrierte Farbstoff (70 % d.Th.) konnte durch Ausschütteln im System Dibutyläther / Wasser / Butanol / Aceton (5:5:2:4) in 70 % violette in der Oberphase, 10 % blaue in der Unterphase gelöste Farbstoffe und 20 % unlösliche harzige Produkte roh getrennt werden (Abbild. 15).

An Cellulosesäulen im System Butanol/Phosphatpuffer p_H 12.1 trennten sich die Farbstoffe aus der Oberphase in zwei starke violette (26 % und 7 % des Gesamtfarbstoffs) und viele andere schwache blaue Zonen. Im System A (Dibutyläther / Butanol / Wasser / Eisessig / Aceton 5:2:5:2:9) wurde Zone 1 von der Puffersäule in zwei Komponenten aufgetrennt (Komponente 1 u. 2 je 4.2 % des gesamten Farbstoffs). Zone 2 ließ sich ebenfalls im System A weiter reinigen (Komponente 3 Ausbeute 1.7 %).



Abbild. 15: Cellulosepulversäule (System A) mit dem aus Orcin und Methylamin entstehenden Farbstoff.

Die so gewonnenen drei Farbstoffe waren sehr empfindlich und zeigten nach der Isolierung an Testsäulchen des gleichen Systems wieder farbige Verunreinigungen. Sie konnten wegen der mühsamen Trennung nur in sehr geringer Menge und nicht kristallin gewonnen werden.

Die sichtbaren und UV-Spektren der drei Farbstoffe zeigen das gleiche Bild wie die der Aminoorceine: [4]

Tabelle 2: Absorptionsbanden der Farbstoffe aus Orcin und Methylamin. λ in mμ

Komponente	in Methanol neutral	0,2n HCl	0,2n KOH
1	575 - 580	531 - 532 565 s	570
2	575 - 580	523 - 524 560 s	580
3	570	525	570
α-Amino-orcein (I)	566	514 - 517 540s	578

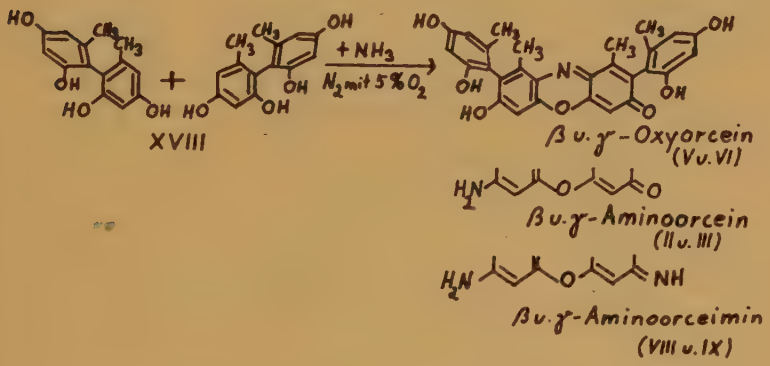
Nach den allgemeinen Untersuchungen von H.Musso und H.G.Matthies [23] über UV-Spektren hydroxy- und amino-substituierter Phenoxazone kann es sich bei den untersuchten Farbstoffen nur um 7-Amino-phenoxazone handeln. Die blauen Komponenten scheinen mit den Aminoorceiminen verwandt zu sein.

Läßt man den Ansatz, Orcin mit Methylamin länger als eine Woche an der Luft stehen, so wird alles fest und der sehr schwer lösliche Farbstoff läßt sich nicht mehr chromatographisch trennen. Außer Henrichschem Chinon wurde kein mögliches Vorprodukt der Farbstoffe gefunden.

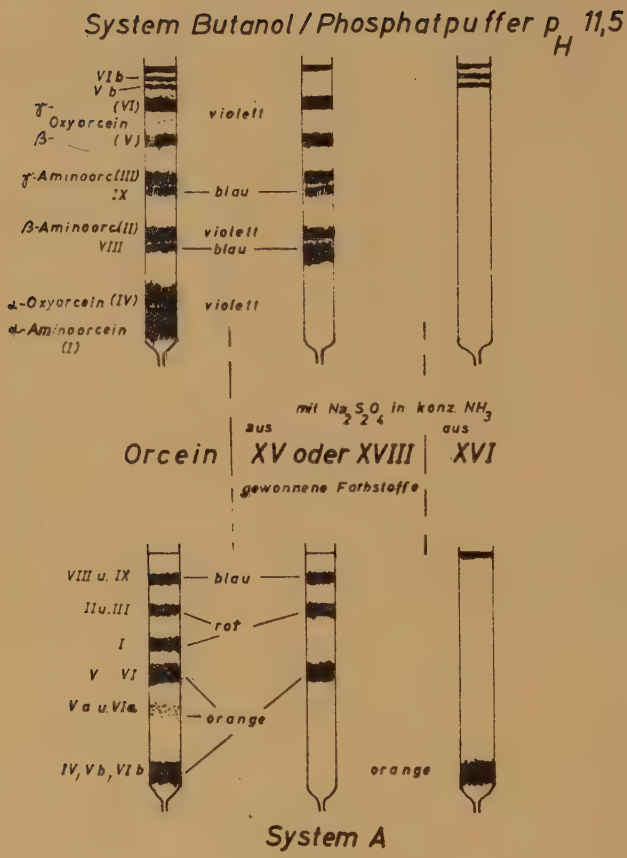
Gewinnung von Orceinfarbstoffen aus 4,6,4',6'-Tetrahydroxybitolyl-(2,2') und aus Henrichschem Chinon.

Einen Schritt weiter in der Deutung des Mechanismus der Orceinbildung brachte die Entdeckung, daß Tetrahydroxybitolyl (XVIII) zwar nicht an der Luft, jedoch unter stark vermindertem Sauerstoffpartialdruck in ammoniakalischer Lösung Orceinfarbstoffe liefert.

Durch Stehenlassen einer Lösung von XVIII in konzentriertem wäßrigen Ammoniak unter Stickstoff mit etwa 5 % Sauerstoffgehalt bei Normaldruck wurden β- und γ-Amino-, β- und γ-Oxyorcein und β- und γ-Aminoorceimin gewonnen, daneben entstand etwas Henrichsches Chinon. Die Testsäulen zeigten das gleiche Bild wie in Abbild. 16 für die Reaktion mit Dithionit. Folgendes Schema zeigt, welche Farbstoffe aus XVIII entstehen könnten und auch tatsächlich gefunden werden.



Diese einfache Methode, nur die β- und γ-Orceinfarbstoffe darzustellen, eröffnet die Möglichkeit, durch Umsetzung reiner optischer Antipoden von XVIII mit Ammoniak zu klären, welchen Orceinfarbstoffen cis- und trans-Konfiguration der Hydroxygruppen an den Orcylresten zuzuordnen ist.



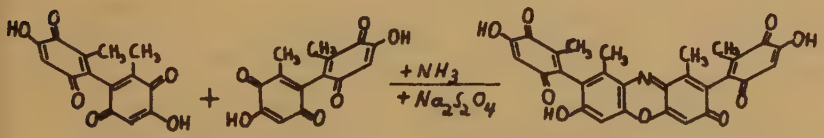
Abbild. 16: Cellulosepulversäulen in zwei verschiedenen Systemen (oben und unten) mit den Farbstoffen, die aus Henrichschem Monochinon (XV) oder aus Tetrahydroxybitolyl (XVIII) (Mitte) und aus Dichinon (XVI)(rechts) mit Ammoniak entstehen.

Es zeigte sich also, daß für eine ammoniakalische Orcinlösung der Sauerstoffpartialdruck in der Luft gerade das richtige Oxydationspotential für die Orceinbildung ergibt, dieser für XVIII aber noch zu hoch ist. Bei zu hohem Oxydationspotential entsteht Henrichsches Chinon statt Orcein. Henrichsches Chinon allein mit Ammoniak gibt auch bei Abwesenheit von Sauerstoff kein Orcein, setzt man jedoch etwa die gleiche Menge Resorcin zu, so bekommt man sowohl an der Luft als auch unter Stickstoff über Nacht eine Violettfärbung.

Man erhält so aus Henrichschem Monochinon (XV) β - und γ-Amino-, β - und γ-Oxyorcein und β - und γ-Aminoorceimin. Aus dem Dichinon XVI konnten einwandfrei die Nebenkomponenten des Orceins Vb und VIb neben an den Puffersäulen nicht wandernden violetten und blauen Zonen gewonnen werden.

Resorcin selbst bildet, wie I.Seeger [24] zeigte, in ammoniakalischer Lösung keinen orcinähnlichen Phenoxazonfarbstoff. Bei den oben beschriebenen Reaktionen scheint Resorcin jedoch die Rolle des Orcins übernommen zu haben und reduzierend auf Henrichsches Chinon einzuwirken. Resorcin kann auch durch andere reduzierende Reagenzien ersetzt werden. Zusatz von Phenol oder Hydrochinon gab nach mehreren Tagen aus Henrichschem Chinon die gleichen Orceinfarbstoffe, mit Dithionit (Molverhältnis 1:1) bekam man dasselbe schon nach zwei Stunden an der Luft wie auch unter Stickstoff (Abbild. 16).

Die Reaktionsprodukte zeigen eindeutig, daß an den Orcylresten von XV keine Reaktion mit dem Stickstoff eintrat, sondern das Phenoxazongerüst von zwei Hydroxychinonresten gebildet wird. Besonders deutlich wird das durch die Bildung der Nebenkomponenten Vb und VIb aus XVI.



Henrichsches Dichinon (XVI) *Orceinnebenkomponenten Vb u. VIb*

Es ist nun die Frage, ob bei der Orceinentstehung aus Orcin und Ammoniak die Reaktion über Henrichsches Monochinon (XV) oder ein Vor- bzw. Reduktionsprodukt verläuft.

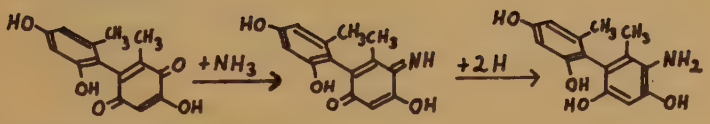
Die Kurven der Sauerstoffaufnahmen von Orcin in Ammoniak zeigen ein völlig gleiches Bild wie die Messungen der Autoxydation von Orcin in Alkali mit dem entsprechenden p_H 11.7 (s. S.19). Die gleiche Induktionsperiode und ihre Aufhebung durch Wasserstoffperoxyd oder durch Kupfer-(II)-ionen sprechen dafür, daß der Sauerstoffangriff, also die Primärreaktionen dieselben sind wie bei der Bildung von Henrichschem Chinon.

XV und Ammoniak scheinen aber nicht wie in Schema 2 (S. 28) zum Chinonimin und dann weiter mit einem Orcylrest zu reagieren, da beide Sechsringe des Phenoxazons aus Chinonen stammen. Außerdem spricht die Nichtbildung von Orcein bei zu hohem Sauerstoffdruck dafür, daß eine Vorstufe des Henrichschen Chinons, z.B. das entsprechende Semichinon, mit Ammoniak kondensiert und sofort weiterreagiert, wie es auf S. 30 angedeutet wurde.

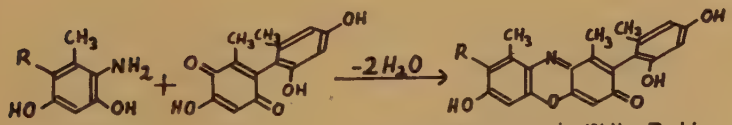
Folgende Versuche zeigen, daß nicht das zur Hydrochinonstufe reduzierte Henrichsche Chinon (XXXIIIb aus Schema 1, S. 23) mit Ammoniak reagiert: Mit Dithionit gerade bis zur Entfärbung reduziertes Monochinon (XV) wurde mit Ammoniak zwei Tage unter Stickstoff stehengelassen. Es trat keine Reaktion ein. Nach Ansäuern und Ausschütteln mit Butanol konnte durch Reoxydation mit Luft in schwach alkalischem Milieu XV zurückgewonnen werden.

Auch die Vorstellung, daß zunächst aus XV oder seinem Semichinon und Ammoniak ein Chinonimin gebildet wird, das dann zum Amin reduziert wird und mit weiterem Chinon kondensiert (Schema 3, S. 39), kann nicht richtig sein. Es müßte danach aus Aminoorcin (IXL) und XV in alkalischer Lösung unter Luftabschluß nur α-Oxyorcein (IV) entstehen. Man bekommt jedoch keine Spur IV sondern nach etwa zwei Stunden nur viele andere blaue und violette Farbstoffe, die auch durch Luftoxydation von Aminoorcin entstehen. Aminoorcin wird also vom Henrichschen Chinon (XV) zu Farbstoffen oxydiert.

Schema 3:



Henrichsches Monochinon
(XV)



Aminoorcin (IXL): R=H

XV

α-Oxyorcein (IV): R=H
ß u. γ-Oxyorcein (V u. VI):
R=Orcyl-

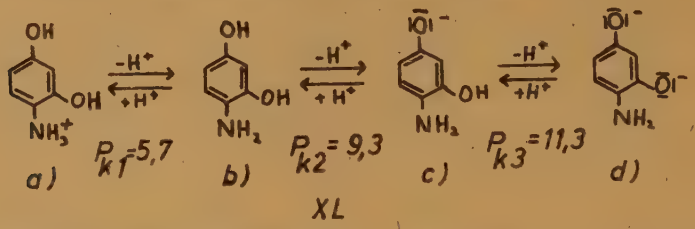
Die Farbstoffe aus Aminoorcin.

Die aus Aminoorcin durch Luftoxydation und durch Einwirkung von Ferricyanid gebildeten Farbstoffe wurden näher untersucht.

Schon F.Henrich u. Mitarb. [25 u. 26] stellten fest, daß Aminoorcin (IXL) in alkalischer Lösung sehr schnell mit Sauerstoff unter Abspaltung von einem Mol Ammoniak auf zwei Moll. IXL zu Farbstoffen reagiert. Sie beobachteten auch, daß bei Zugabe von zwei bis drei Moll. Alkali zu einem Mol Aminoorcinhydrochlorid violette alkohollösliche Farbstoffe, mit mehr Alkali nur braune Substanzen entstehen.

Eigene Versuche zeigten, daß beim Einleiten von Sauerstoff in die alkalischen Lösungen von Aminoorcin unabhängig von der Menge Alkali bei Zimmertemperatur in 5 bis 6 Stdn., bei 100° in 5 bis 10 Min. zwischen 0.69 bis 0.8 Moll. Ammoniak pro Mol Aminoorcin abgespalten wurden. Die Beobachtung von F.Henrich u. W.Meyer [25], daß nur mit weniger als 3 Moll. Alkali Farbstoffe entstehen, konnte bestätigt werden. Für die Farbstoffbildung ist ein p_H-Wert von 7 bis 8 sehr günstig.

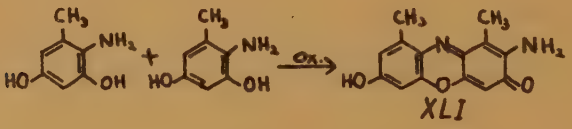
J.Eggers, R.Posse u. G.Scheibe [27] haben die Dissoziationskonstanten und die Reihenfolge der Protonenabspaltung von 4-Amino-resorcin (XL) gemessen und geben folgendes Schema an:



XL

Danach wäre das Vorliegen des freien Aminoorcins (XLb) für die Farbstoffbildung am günstigsten, weitere Dissoziation von Protonen läßt mehr und mehr braune Produkte entstehen.

Nach Literaturbeispielen über den Chemismus der oxydativen Kupplung von Aminophenolen [28,29,30] wäre 3-Amino-7-hydroxy-4,5-dimethyl-phenoxazon-(2) (XLI) als Reaktionsprodukt zu erwarten, nach dem Schema:



XLI

Verbindungen dieses Typs konnten jedoch nicht gefunden werden.

Zur Gewinnung der Farbstoffe wurde Aminoorcinhydrochlorid bei p_H 8 über Nacht an der Luft stehengelassen, anschließend wurde angesäuert und mit Butanol zu 100 % d.Th. Farbstoffe ausgeschüttelt.

An Cellulosesäulen im System Butanol / Phosphatpuffer p_H 7 konnten die Farbstoffe im wesentlichen in mit der Front laufende schmutzigbraune Substanzen, drei violette und eine folgende braune Zone getrennt werden. Am Kopf der Säule blieben blauschwarze Produkte hängen.

(Ausbeuten aus dem Rohfarbstoff: 10 % Unlösliches; violette Zone 1 10 %; Zone 2 2,5 %; Zone 3 3,1 %; braune Zone 4 8,2 %).

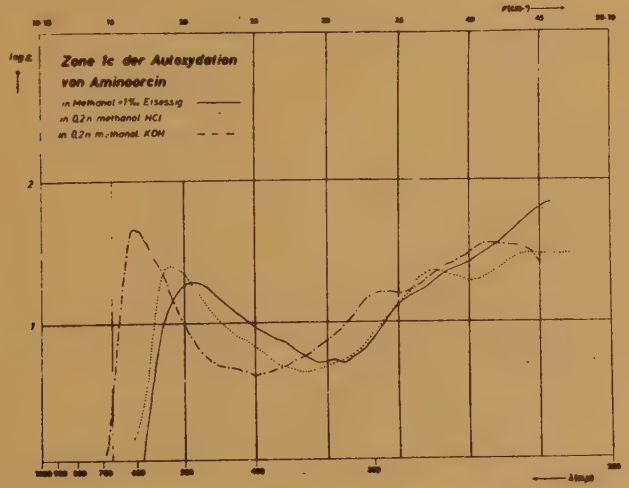
Die braune Zone erwies sich als Henrichsches Dichinon (XVI). Die Zonen 2 und 3 waren chromatographisch, im sichtbaren, UV- und IR-Spektrum identisch mit den Orceinnebenkomponenten Vb und IVb.

Zone 1 zeigte an Cellulosepulversäulen System Butanol/Phosphatpuffer p_H 11.5 mehrere blaue und violette Zonen auf stark blauem Untergrund. Es wurde auf verschiedene Weise versucht, reine Komponenten aus dem Gemisch zu isolieren. Die Farbstoffe sind so instabil, daß sie in Alkali in einigen Minuten zu braunen Substanzen zerstört werden und sich sogar in Chloroform-Aceton oder Methanol sehr schnell verändern.

Aus der Zone 1 wurden nach Abtrennung von 23 % unlöslicher Substanz durch Chromatographie an schwach aktiviertem Kieselgel mit Chloroform : Aceton 5:1 an praktisch reinen, jedoch nicht kristallinen Komponenten gewonnen:

1.5 % einer Substanz (1a), die das gleiche sichtbare und UV-Spektrum zeigt wie α-Oxyorcein, jedoch nicht mit ihm identisch ist. - Vermutlich wird es sich um α-Oxyorcein mit zum Hydroxytoluchinon oxydiertem Orcylrest (XLV) handeln. Das konnte jedoch aus Substanzmangel und wegen der Instabilität der Verbindung nicht einwandfrei bewiesen werden. - Es war noch eine große Zahl von Farbstoffen vorhanden, die in saurer und neutraler Lösung die gleiche Farbe zeigten wie die Oxyorceine, in Alkali aber statt violett rein blau waren.

Die beiden stärksten Zonen 5 % und 2,5 % d.Th. wurden isoliert (1b u. 1c). Ihre sichtbaren und UV-Spektren sind denen der Oxyorceine sehr ähnlich, zeigen nur in Alkali eine etwas langwelligere Bande (Abbild. 17) (Tabelle 3).



Abbild. 17: Spektrum der Zone 1c) des Autoxydationsproduktes von Aminoorcin.

Tabelle 3: Langwellige Absorptionsbanden der Farbstoffe aus Zone 1 der Trennung des Luftoxydationsproduktes von Aminoorcin an Puffersäulen p_H 7 im Vergleich mit Oxyorceinen.

λ in mμ (α = spezifische Extinktion)

Substanz in	Methanol + 1 %o Eisessig	0,2 n methanol. HCl	0,2 n methanol. KOH
β-Oxyorcein (V)	486 - 488 (60,8)	521 (106)	586 (157)
α-Oxyorcein (IV)	472 - 476 (53,9)	513 - 514 (103,5)	576 (161)
Farbstoffe aus Zone 1			
a) in Alkali violett	484 - 485 (40,0)	516 (65,0)	579 (104)
b) in Alkali blau	484 (24,6)	520 - 522 (28,4)	610 (54,3) 596 (57,4)
c) in Alkali blau	484 (19,2)	524 - 526 (24,9)	610 (45,6) 596 s

s = Schulter

Das Gesamtgemisch der Zone 1 wurde in Pyridin /Acetanhydrid acetyliert, ebenfalls die einzelnen Komponenten. Die IR-Spektren der Acetate zeigten scharfe O-Acetylbanden und die charakteristischen Phenoxazonbanden [23] zwischen 6 und 7 μ aber keine N-Acetylbanden.

Die Aufarbeitung der durch Luftoxydation von Aminoorcin entstandenen Produkte zeigt also, daß Henrichsches Dichinon, 7-Hydroxyphenoxazone und ihnen sehr verwandte Farbstoffe - nach den Spektren - entstehen, aber keinerlei Anzeichen für das Auftreten von 3-Amino-7-hydroxyphenoxazonen vorhanden sind. Ähnliche Befunde gab die Oxydation von Aminoorcin mit Kaliumferricyanid.

Aminoorcinhydrochlorid wurde in Pufferlösung p_H 8 unter Stickstoff mit 1,7 Moll. Kaliumferricyanid oxydiert. Aus der Lösung konnten durch Ausschütteln mit Butanol 30 % d.Th. Farbstoff gewonnen werden. Der Rest bestand aus Ausgangsmaterial und bräunlichen Produkten.

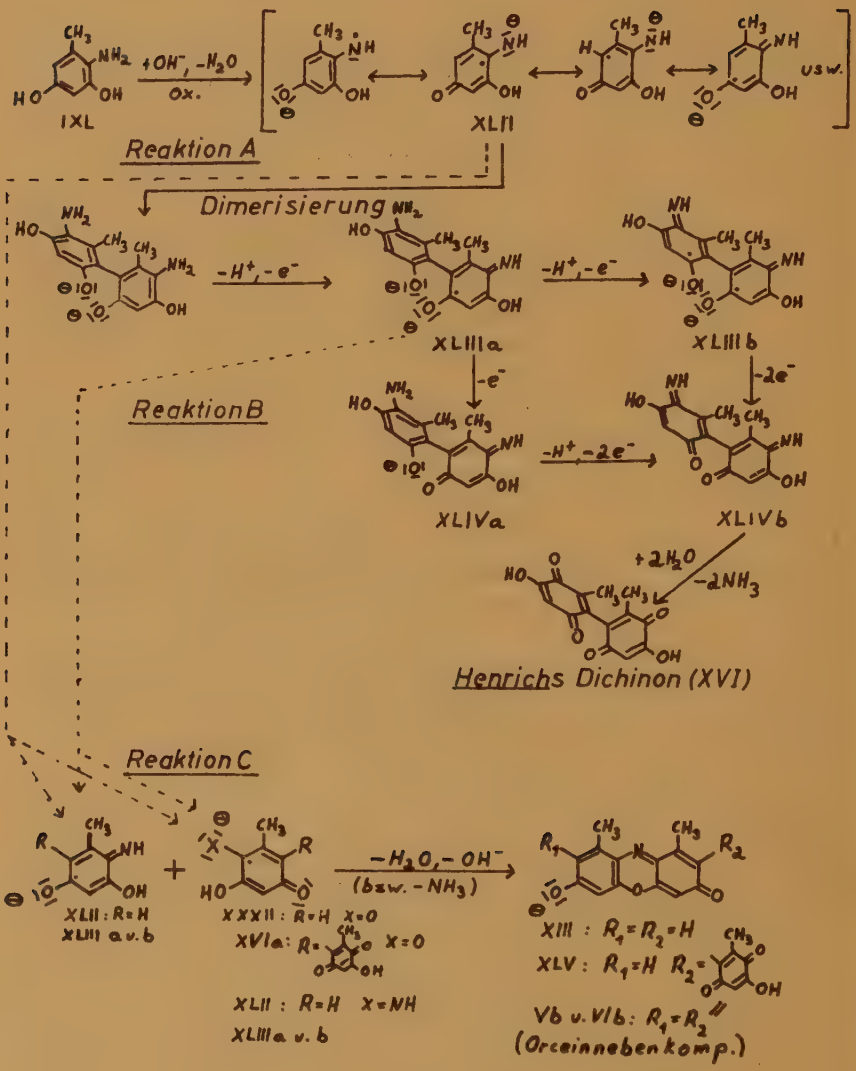
Der Farbstoff fluoreszierte in alkalischer Lösung sehr stark. Durch Chromatographie an schwach aktiviertem Kieselgel in Chloroform / Aceton (5:2) wurde gezeigt, daß das Farbgemisch zu 40 % aus 7-Hydroxy-4,5-dimethyl-phenoxazon-(2) (Orcirufin, XIII), zu 15 % aus einem schwer zu reinigenden, sehr instabilen 7-Hydroxyphenoxazonfarbstoff mit dem gleichen Spektrum und ähnlichen R_F-Werten an alkalischen Butanol-Puffersäulen wie α-Oxyorcein besteht. (Es wird sich um XLV handeln.) Der Rest ist ein Gemisch mehrerer Farbstoffe, die nicht rein zu isolieren waren, jedoch die gleichen Farbumschläge zeigten wie die Oxyorceine. Substanzen, die in Alkali nach blau umschlagen, wie bei der Luftoxydation von Aminoorcin, wurden nur in Spuren gefunden. Allen Acetaten fehlten im IR-Spektrum gänzlich N-Acetylbanden.

Es scheint auch hier so zu sein, daß die Aminoorcinmolekeln nur zu 7-Hydroxy-phenoxazonen und nicht zu 3-Amino-7-hydroxy-phenoxazonen verknüpft werden. Das erklärt auch die große Menge bei der Oxydation von Aminoorcin freigesetzten Ammoniaks (S. 39).

Das Aminoorcin wird nach diesen Versuchen zunächst zu einem Semichinon XLII oxydiert (Schema 4, Reaktion A), das dimerisieren und durch weitere Oxydation und Hydrolyse Henrichsches Chinon (XVI) bilden kann (Reaktion B). XVI wird in den Autoxydationslösungen von Aminoorcin auch gefunden.

Schema 4:

Oxydation von Aminoorcin zu Farbstoffen



Aminoorcin (IXL) wird, wie auf Seite 37 gezeigt wurde, nicht mit Henrichschem Dichinon (XVI) weiterreagieren, sondern zunächst zu dem Semichinon XLII oxydiert, das sich mit dem Semichinon XLIII oder mit dem des Henrichschen Chinons (XVIa) umsetzen kann. XLIII und XVIa könnten ebenfalls miteinander reagieren. Durch Wasser- bzw. Ammoniakabspaltung kommt man wie in Schema 4 (Reaktion C) gezeigt wird, zu allen in den Reaktionslösungen aufgefundenen 7-Hydroxyphenoxazonfarbstoffen. Die nach blau umschlagenden Farbstoffe könnten eventuell durch weitere Reaktion an den Seitenresten entstanden sein.

Nach diesem Schema erklärt sich auch die Bildung der Oxyorceine aus Aminoorcin und Orcin (S. 29). Das Semichinon des Aminoorcins (XLII) reagiert dabei mit dem aus Orcin gebildeten Semichinon (XLVI) des Henrichschen Monochinons zu α-Oxyorcein. Daher bilden sich auch nur Orceinfarbstoffe, wenn zu einer gerührten Orcinlösung Aminoorcin zugetropft wird. Nur dann liegt genügend zu Semichinonen oxydiertes Orcin vor (XXXIII u. XLV), um mit dem leichter autoxydablen Aminoorcin zu reagieren.

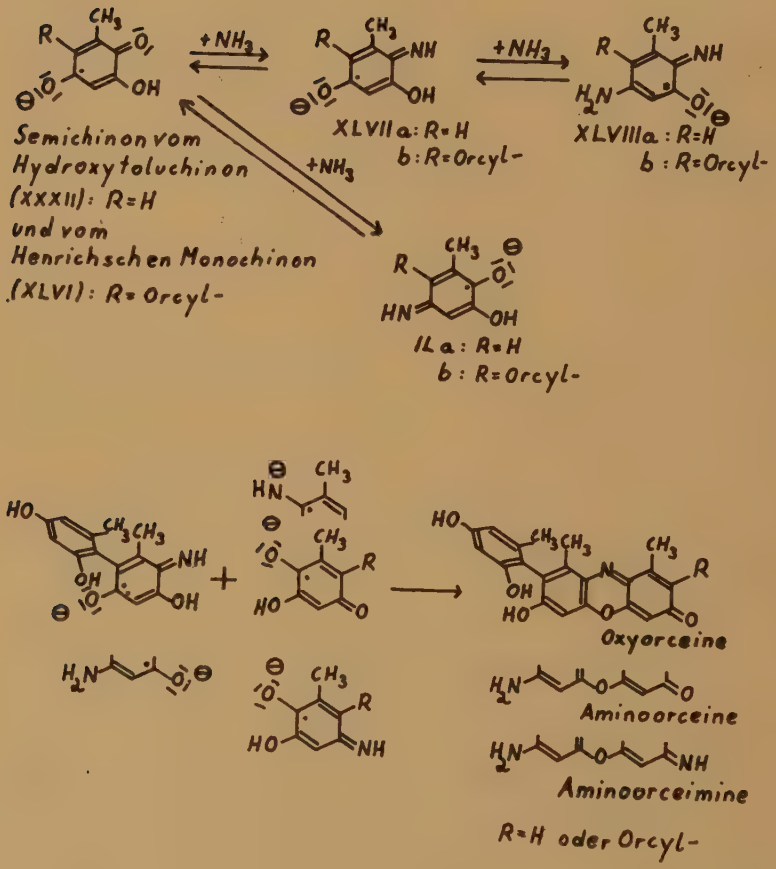
Aminoorcin kann aber auch vorher durch Orcylradikale zu XLVIIb substituiert werden (s. Schema 5). Man bekommt dann bei der Weiterreaktion β- und γ-Oxyorcein.

Alle beschriebenen Versuche und Überlegungen sprechen dafür, daß die Orceinbildung aus Orcin und Ammoniak nach einem völlig analogen Mechanismus verläuft (Schema 5).

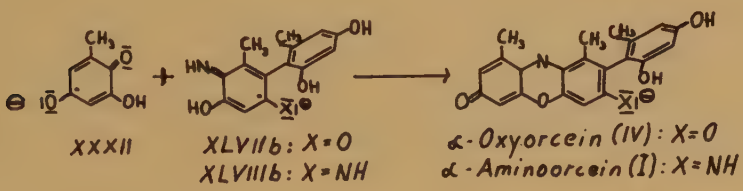
Orcin wird zunächst wie in Schema 1 bei der Bildung von Henrichschem Chinon oxydiert. Das Semichinon des 6-Hydroxytoluchinons (XXXII) und das des Henrichschen Monochinons (XLVI) reagieren mit Ammoniak unter Aufnahme von ein oder zwei Moll. zu den Semichinonen XLVII und XLVIII, die mit sich selbst oder mit XLVI und mit XXXII weiter unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak alle Orceinfarbstoffe I bis IX bilden können.

Das Auftreten von α-Aminoorceimin (VII) im Orcein ist noch sehr fraglich und das α-Aminoorcin liegt nach H.Musso und H.Beecken [4] immer nur in der abgebildeten Form mit der Orcylgruppe auf der aminosubstituierten Seite des Phenoxazongerüstes vor. Es erscheint daher möglich, daß das Semichinon des 6-Hydroxytoluchinons (XXXII) eine zu kurze Lebensdauer hat, um wie in Schema 5 die entsprechenden Aminoderivate (XLVIIa und XLVIIIa) zu bilden und sofort mit den aminosubstituierten Semichinonen

Schema 5: Der Reaktionsmechanismus der Orceinbildung



des Henrichschen Monochinons XLVIIb und XLVIIIb zu α-Oxy- und α-Amino-orcein weiterreagiert:



Das würde auch das völlige Fehlen der Phenoxazongrundkörper ohne Orcylsubstituenten (S. 27) im Orcein erklären.

Ob man die Substitution des Semichinons vom Henrichschen Monochinon (XLVI) als nukleophilen Angriff des Aminostickstoffs oder als Radikalreaktion formulieren muß, kann hier nicht endgültig entschieden werden, jedoch erscheint das Auftreten von Ammoniakradikalen unwahrscheinlich. Vermutlich wird das Chinon mit Ammoniak in gleicher Weise ein Chinonimin bilden können, das in wäßriger Lösung wesentlich schneller hydrolysiert und im Gleichgewicht in viel geringerer Menge vorliegt als das entsprechende Semichinon, für das man Resonanzstabilisierung annehmen kann. Wird das Oxydationspotential zu hoch, so werden die aminosubstituierten Semichinone XLVIIa und XLVIIIb vor der Kondensation zu den Orceinfarbstoffen zu den Chinoniminen oxydiert, die dann zu Henrichschem Monochinon hydrolisieren.

Die Phenole Orcin und Tetrahydroxybitolyl (XVIII) oder ihre Radikale kondensieren nicht mit den Semichinonen oder Chinonen, da Henrichsches Chinon das Phenoxazongerüst stets nur aus den Hydroxychinonkernen aufbaut, Aminoorcin 7-Hydroxyphenoxazone bildet und XVIII im Reaktionsgeschehen zumindest nicht in genügender Menge vorkommt.

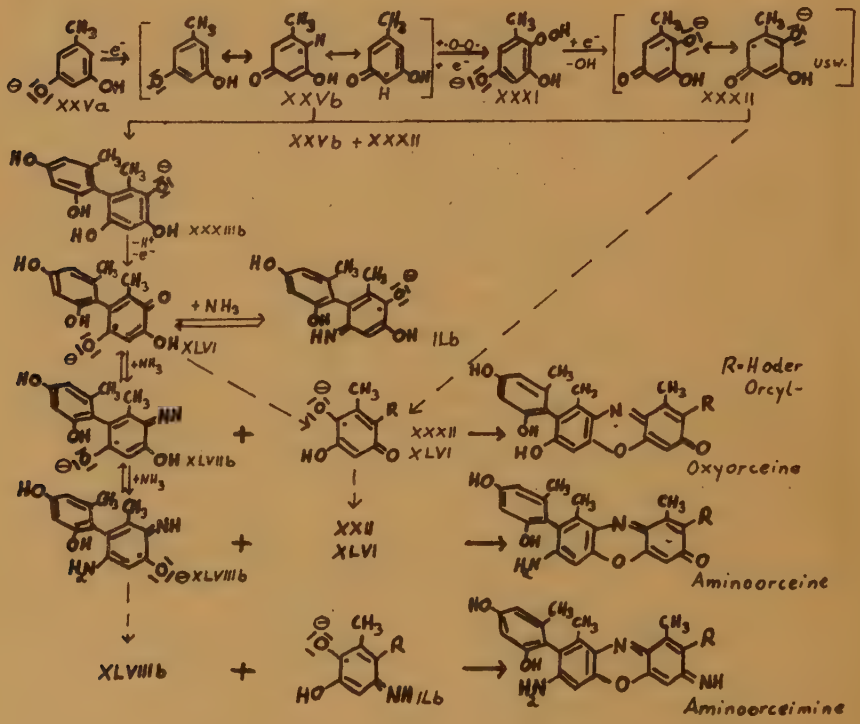
Schema 5 ist das einzige, das völlig zwanglos in Übereinstimmung mit allen Versuchen und theoretischen Überlegungen die Orceinbildung erklärt.

Zusammenfassung:

Aus den Nebenkomponenten des Orceins VIa und VIb konnten die Phenazinderivate und ihre kristallisierten Acetate dargestellt werden, die die vorgeschlagenen Konstitutionsformeln der Orceinnebenkomponenten bestätigen.

Für die Bildung des Henrichschen Chinons wurde auf Grund aller experimentellen Ergebnisse einschließlich kinetischer Messungen ein Reaktionsschema aufgestellt (s. S. 23).

Die Versuche zeigten, daß die Bildung der Orceinfarbstoffe mit einer Reaktion von Ammoniak und dem Semichinon des Henrichschen Monochinons (XLVI) beginnt. Für die Entstehung des Orceins wird der im folgenden verkürzt wiedergegebene Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.



Beschreibung der Versuche

Darstellung der Phenazine der Orceinnebenkomponenten

Phenazinderivat der Nebenkomponente VIa (X) und dessen Acetat (XAc):

Eine Lösung von 290 mg rohem VI, das wenig VIa und VIb enthielt, in 10 ccm 0.2 m Phosphatpuffer p_H 11.6, und 10 ccm n-Butanol wurde mit 150 mg Kaliumnitrosodisulfonat (1 Mol) 5 Min. geschüttelt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert, die Butanolphase mit Wasser neutral gewaschen und i. Vak. verdampft. Nach der chromatographischen Analyse des Rückstandes war dabei alles VI zu viel VIa, etwas weniger VIb und sehr wenig am Kopf der Säule hängenbleibender Substanz oxydiert worden. Die Lösung des Rückstandes in 50 ccm Eisessig wurde mit 120 mg o-Phenylendiamin kurz aufgekocht, nach 12 Stunden zwischen Wasser und n-Butanol verteilt, die organische Phase mit Wasser neutral-gewaschen und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Bei der Verteilungschromatographie des Gemisches der Phenazinderivate an Cellulosepulver im System 0.2 m Phosphatpuffer p_H 11.75 / n-Butanol wurden drei rotviolette Zonen erhalten. Zone 1 (R_{IV} = 1.11) enthielt das Phenazinderivat der Nebenkomponente VIb (39 mg XI), Zone 2 (R_{IV} = 0.65) das der Nebenkomponente VIa (105 mg X) und Zone 3 (R_{IV} = 0.45) enthielt wenige mg einer Substanz, die bei erneuter Umsetzung mit o-Phenylendiamin in XI überging. Das rohe X lieferte bei einer weiteren Chromatographie an Cellulosepulver im System n-Butanol/ Eisessig / Aceton / n-Dibutyläther / Wasser (2:2:9:5:5) 60 mg reines X als dunkelroten Lack.

Eine Lösung von 17 mg dieses Lackes in 1 ccm Pyridin und 0.5 ccm Acetanhydrid wurde nach 10 Min. im Vakuum verdampft und der Rückstand an 20 Min. bei 120° aktiviertem Kieselgel mit Chloroform / Essigester (7:3) chromatographiert. Aus dem Rückstand (15 mg) des i. Vak. eingedampften Eluates wurden beim Umkristallisieren aus einem Tropfen Benzol 3.8 mg gut ausgebildete orangebraune Kristalle erhalten, die sich zwischen 263 - 265° denkelbraun färbten und von 275 - 280° unter Zersetzung schmolzen. Zur Analyse wurde bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{42}H_{33}N_3O_{10}$ (739.8) Ber. N5.68 Gef. N5.62 (Einwaage 1.5 mg)

Phenazinderivat der Nebenkomponente VIb (XI) und dessen Acetat (XIAc):

60 mg reines, kristallisiertes VI wurden analog mit 220 mg Kaliumnitrosodisulfonat (7 Moll.) oxydiert, wobei neben wenig am Kopf der Säule hängenbleibender Substanz nur VIb entstand. Nach Umsetzung mit o-Phenylendiamin und chromatographischer Reinigung erhielt man 75 mg einheitliches XI als dunkelroten Lack. 67 mg davon wurden acetyliert und ergaben nach zweimaliger Chromatographie an Kieselgel 32 mg oranges Acetat, von dem aus 2 ccm absol. Äthanol 21 mg kristallisiert werden konnten. Die eingeengte Mutterlauge lieferte noch 5 mg. Die erste Fraktion schmolz nach vorherigem Sintern zwischen 214 und 216° zu einer zähen orangeroten Flüssigkeit und wurde zur Analyse bei 110° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{46}H_{33}N_5O_8$ (783.8) Ber. C 70.49 H 4.24 N 8.94
Gef. C 70.03 H 4.28 N 8.65

Darstellung und Trennung des Henrichschen Chinons

a) Darstellung: Nach H.Musso [9] wurde eine Lösung von 7.0 g Orcinhydrat und 5.0 g Kaliumhydroxyd in 120 ccm Wasser in einer offenen Petrischale (18 cm Durchmesser) bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach sechs Tagen wurde das tiefbraune Reaktionsgemisch mit dem gleichen Volumen verd. Schwefelsäure angesäuert und die nach einem Tag bei 0° auskristallisierten 3.2 g Henrichschen Chinons abfiltriert.

b) Verteilungschromatographische Trennung: Eine Lösung von 3.2 g rohem Henrichschen Chinon in 160 ccm oberer Phase des Systems n-Butanol / 0.2 m Phosphatpuffer p_H 7.0 wurde an 10 Cellulosepulversäulen 4 x 50 cm aufgetrennt, bis die schnell wandernde Zone des Monochinons (XV) das untere Säulenende erreicht hatte. Dann wurden die Säulen herausgestoßen, zerschnitten, mit verd. Schwefelsäure und Butanol ausgerührt, die Butanollösung mit Wasser neutralgewaschen und eingedampft.

Aus der Zone des Monochinons (XV) erhielt man 1.8 g als dunkelbraunen Lack, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol / Chloroform 700 mg orange feine Nädelchen vom Schm. 139° (Zers.) lieferte. Aus der Zone des Dichinons XVI

(0.67 g) erhielt man nach Umkristallisation aus Butanol 400 mg reines XVI. Die dicht vor XVI liegende Zone lieferte 140 mg eines dunkelbraunen Lackes XVII ohne Schmp.. Der aus den braunen Kopfzonen gewonnene Lack (60 mg) hatte ebenfalls keinen Schmp., kristallisierte nicht, und bestand aus vielen verschiedenen Substanzen.

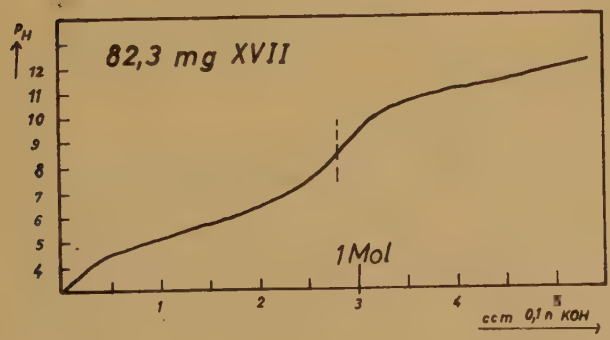
Das IR-Spektrum von XVII (Nr. 3105) zeigt eine starke OH-Bande bei 3 μ und eine Chinonbande bei 6.025 μ.

XVII $C_{14}H_{12}O_5$ (260.24) Ber. C 64.61 H 4.65
Gef. C 61.17 H 4.41

(Der zu niedrige Kohlenstoffwert wird durch nicht zu entfernendes Wasser hervorgerufen.)

Potentiometrische Titration der Substanz XVII:

82 .3 mg zweimal chromatographiertes XVII wurden in 4 ccm Wasser / Methanol (1:1) gelöst und mit n/10 Kalilauge potentiometrisch titriert. Die sehr flach verlaufende Titrierkurve hatte nach Verbrauch von 2.8 ccm Lauge einen deutlichen Wendepunkt. Bei Annahme einer stark sauren Hydroxygruppe, ergibt das ein MG 294 (für XXII ber. MG 260.24).



Abbild. 18: Potentiometrische Titration der Substanz XVII mit 0.1 n Kalilauge.

Darstellung des Leukoacetats von XVII (XXIV):

278.4 mg XVII wurden in 3 ccm Acetanhydrid mit 100 mg Palladium auf Bariumsulfat bei 20° und 750 Torr Druck hydriert. Nach zwei Stunden war die Lösung schwach grünlichgelb und die Wasserstoffaufnahme (24.0 ccm) beendet.

Bei Annahme, daß pro Mol XVII ein Mol Wasserstoff aufgenommen wird, errechnet sich ein MG für XVII von 282.

Zu der aushydrierten Lösung wurden unter Wasserstoff 4 ccm absolutes Pyridin gegeben, über Nacht wurde stehengelassen, dann schnell abgenutscht, im Vakuum eingedampft, schnell wieder in Chloroform gelöst und über eine Säule 40 Min. bei 120° aktivierten Kieselgels chromatographiert. Eine sehr schwach gelblich getönte Substanz wurde aufgefangen, die nach Eindampfen einen praktisch farblosen Lack (150 mg) lieferte, der bei 92° schmolz und mit Alkali an der Luft schnell XVII liefert.

XXIV $C_{22}H_{22}O_9$ (430.4) Ber. C 61.39 H 5.15 $-CH_3CO$ 39.9
Gef. C 61.19 H 5.36 $-CH_3CO$ 39.1

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab bei Einwaage von 40.3 mg Leukoacetat in 5.19 g Benzol eine Schmelzpunktsdepression von 0.081°. MG = 487.
Das IR-Spektrum (Nr. 3021) zeigt u.a. eine Wasserbande bei 2.93μ und eine starke O-Acetylbande bei 5.64μ.

Vergleich der Autoxydation von Orcin und 4,6,4',6'-Tetrahydroxybitolyl-(2,2') (XVIII):

100 mg Orcin und 100 mg Tetrahydroxybitolyl (XVIII) wurden in je einem Reagenzglas in 2 ccm 0.5 n Natronlauge gelöst und an der Luft stehengelassen. Nach einem Tag, drei Tagen und fünf Tagen wurden jeweils 0.6 ccm der Autoxydationslösungen entnommen, angesäuert, mit Butanol ausgeschüttelt, die organische Phase neutralgewaschen und eingedampft. Am Ende des Versuches wurden die Proben nebeneinander an Cellulosesäulen (1 x 20 cm) im System B (Butanol/Phosphatpuffer p_H 7.0) getestet. Sie zeigten das auf Abbild. 14 wiedergegebene Bild.

Bildung von Henrichschem Dichinon (XVI) aus 6-Hydroxytoluchinon (XXI):

10 mg Hydroxytoluchinon (XXI) wurden in 0.5 ccm Phosphatpuffer p_H 12.8 gelöst und in einem kleinen Reagenzglas zwei Stunden an der Luft stehengelassen. Zu einem zweiten gleichen Ansatz wurden vor Zugabe der Pufferlösung 10 mg Natriumdithionit zugefügt, so daß die Lösung praktisch farblos war, sich aber schnell wieder braun färbte. Nach zwei Stdn. zeigten beide wie üblich durch Ansäuern und Ausschütteln mit Butanol aufgearbeiteten Lösungen an Cellulosepulversäulen (System B) das gleiche Bild (Abbild. 14) mit einer Zone, die im R_F-Wert mit Henrichschem Dichinon (XVI) identisch war und einer folgenden dunkelbraunen Zone, die sich bei weiterem Eluieren als nicht einheitlich erwies.

Die erste Zone gab nach üblicher Aufarbeitung 1 mg eines braunen Lackes (5 % d.Th.). Das Produkt bildet mit Dithionit und Ammoniak wie Henrichsches Dichinon (XVI) (s. S. 61) die Orceinnebenkomponenten Vb und VIb, die chromatographisch eindeutig nachgewiesen wurden.

Oxydationsversuche an Orcin

Zum chromatographischen Nachweis auf Papier und an Cellulosepulversäulen dienten zwei Systeme:
System A = n-Butanol / Dibutyläther / Wasser / Eisessig / Aceton (2:5:2:5:9) und
System B = n-Butanol / Phosphatpuffer p_H 7.
Im folgenden werden nur die Abkürzungen benutzt.
Zur Erkennung der farblosen Phenole wurde mit einer etwa 0.1 proz. Lösung von Sulfanilsäurediazoniumchlorid in 2n Natronlauge besprüht.

a) in unpolaren Lösungsmitteln:

Mit Quecksilberoxyd: 1.20 g Orcin wurden in 500 ccm Benzol mit 2 g Quecksilberoxyd 1.5 Stdn. unter Rühren gekocht. Die Lösung enthielt dann, wie Chromatographie in System A zeigt, nur unverändertes Orcin.

Mit Bleidioxyd: 120 mg Orcin wurden in 50 ccm Benzol mit

120 mg hochaktivem Bleidioxyd (nach R.Kuhn und I.Hammer [13]) 10 Stdn. unter Rühren gekocht. Das Chromatogramm zeigt viel unverändertes Orcin und etwas 4,6,4',6'-Tetrahydroxy-bitolyl-(2,2') (XVIII).

Mit Diphenylpikrylhydrazyl (DPPH): 120 mg Orcin und 400 mg DPPH wurden zusammen in Benzol kurz erhitzt. In wenigen Sekunden färbte sich die zunächst tiefblaue Lösung braun. Das Chromatogramm (System A) zeigt neben unverändertem Orcin etwas XVIII. Zusatz von weiteren 800 mg DPPH erhöht nicht die Konzentration von XVIII, sondern verbraucht Orcin zur Entstehung einer braunen Substanz, die im Chromatogramm mit der Front wandert.

Mit Eisen(III)chlorid: 500 mg Orcin wurden 3 Stdn. mit 1 g Eisen(III)chlorid in feuchtem Äther geschüttelt. Im System A waren zu erkennen viel Orcin (R_F = 0.79), sehr wenig XVII (R_F = 0.555) und Spuren von zwei farblosen, anfärbbaren Substanzen (R_F = 0.391 u. 0.300).

Belichtung im Sauerstoffstrom: 1 g Orcin in 350 ccm Benzol wurde in einer Belichtungsapparatur mit am Boden eingebauter Glasfritte im starken Sauerstoffstrom mit einer Quecksilbertauchlampe HPK 125 W (Philips) belichtet. Nach 1.5 Stdn. wurde eine Probe entnommen und chromatographiert. Sie zeigte unverändertes Orcin und Spuren XVIII. Nach 24 Stdn. war etwas mehr XVIII entstanden, nach 88 Stdn. im Chromatogramm (System A) keine Substanz mehr nachzuweisen.

Belichtung im Stickstoffstrom mit Benzophenon: 1 g Orcin und 2 g Benzophenon in 200 ccm Benzol wurden in gleicher Weise im Stickstoffstrom belichtet. Die Lösung trübt sich nach wenigen Minuten, es fällt eine weiße Substanz aus (nach 5 Stdn. 830 mg). Aus der filtrierten, eingeengten Lösung kristallisierte 1 g reines Benzpinakon (50 % d.Th.) (Schmp. 187°).

Die weiße Substanz (2 g) wurde mit Wasser ausgekocht, dabei gingen 1.5 g in Lösung, zurück blieb eine hellbraune Schmiere, die mit Sulfanilsäurediazotat nicht anfärbbar war. Das IR-Spektrum (Nr. 3181) der wasserunlöslichen Substanz zeigt u.a. eine Wasserbande bei 2.96 μ und eine Bande bei 6.21 - 6.26 μ.

Das Wasserlösliche bestand nach dem Chromatogramm im System A zum größten Teil aus XVIII (R_F = 0.555), den beiden schon oben

beschriebenen Zonen (R_F = 0.391 u. 0.300) und einer weiteren farblosen, anfärbbaren Zone (R_F = 0.209).

An zwei Cellulosepulversäulen (4 x 50 cm) im System A wurde bis zum ersten mit Sulfanilsäurediazotat anfärbbaren Tropfen chromatographiert, die Säule vorsichtig ausgestoßen, über einen Filtrierpapierbogen gerollt, der getrocknet und mit Sulfanilsäurediazotat besprüht wurde. Die Färbungen auf dem Papier zeigten die Lage der einzelnen Zonen auf der Säule an, die ausgeschnitten und in Methanol aufgenommen wurden.

Es wurden gewonnen 210 mg XVIII, von denen nur 95 mg in heißem Wasser löslich waren. Davon sublimierten bei 150 - 170° i. HV. 40 mg, die aus Chloroform 21 mg (1 % d.Th.) weiße Kristalle vom Schmp. 232° lieferten. Der Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege gewonnenen XVIII zeigte keine Depression, die IR-Spektren waren identisch.

Ein Gemisch der beiden XVIII folgenden Zonen (145 mg) ließ sich mit Kaliumnitrosodisulfonat zu den Kopfzonen des Henrichschen Chinons oxydieren.

Belichtung im Sauerstoffstrom mit Benzophenon: 1 g Orcin und 1 g Benzophenon wurden in 200 ccm Benzol im Sauerstoffstrom belichtet. Es fiel sehr schnell eine braune Substanz aus (in 2 Stdn. 0.7 g), die nach Papierchromatogrammen in den Systemen A und B etwa zur einen Hälfte die gleichen Substanzen aufweist wie der vorige Versuch, zur anderen Henrichsches Chinon XV, XVI und XVII.

b) in polaren Lösungsmitteln:

Mit Kaliumferricyanid: Zu 200 mg Orcin in 100 ccm 5n Schwefelsäure wurden unter Stickstoff 3 g Kaliumferricyanid in 60 ccm 1 n Natronlauge innerhalb von 15 Min. unter starkem Rühren zugetropft. Ausschütteln mit Butanol, Neutralwaschen mit Wasser und Eindampfen der Organischen Phase gaben ein Produkt, dessen Chromatogramm das gleiche Bild zeigte wie der Niederschlag bei der Orcinbelichtung mit Benzophenon. Zutropfen einer neutralen oder sauren Ferricyanidlösung statt einer alkalischen läßt das Orcin unverändert.

Mit Kaliumferricyanid im Sauerstoffstrom: Wird beim vorigen Versuch zusätzlich ein starker Sauerstoffstrom durch die Lösung geleitet, erhält man die gleichen Produkte wie bei der Orcinbelichtung mit Benzophenon im Sauerstoffstrom.

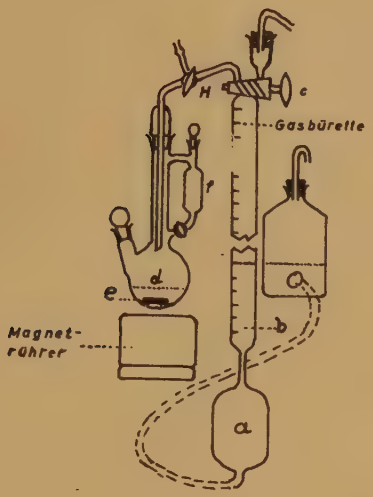
Mit Fentons Reagenz: Zu 3 g Orcin in 30 ccm Wasser wurden unter Rühren gleichzeitig 6 g 30 proz. Wasserstoffperoxyd und 17 g EisenIIsulfat in 30 ccm 20 proz. Schwefelsäure langsam getropft. Die Lösung färbte sich braun. Mit Butanol wurde ausgeschüttelt, mit Wasser neutralgewaschen und im Vakuum eingedampft. Der braune Eindampfrückstand (1.98 g) enthielt nach dem Papierchromatogramm (System B) neben schwach bräunlich gefärbten Substanzen am Start etwa gleich starke Zonen von XVII (R_F = 0.196) und Henrichschem Monochinon (XV) (R_F = 0.597). Die Hauptmenge erwies sich als unverändertes Orcin. Chromatographie des Rohproduktes (1.98 g) an drei Cellulosepulversäulen (4 x 50 cm) im System B gab zwei Zonen von XV und XVII, die ausgeschnitten und wie üblich aufgearbeitet wurden. Ausbeute: 60 mg XV und 41 mg XVII.

Durch Zutropfen von mehr Fentons Reagenz kann die Ausbeute an Chinonen nicht erhöht werden, da mehr braune, im Chromatogramm nicht wandernde undefinierbare Produkte unter Zerstörung von primär gebildetem XV und XVII entstehen.

Messung der Sauerstoffaufnahme bei Autoxydationen

Die Sauerstoffaufnahmen wurden in der von W.Brackmann und E.Havinga [14] beschriebenen Apparatur (Abbild. 19) gemessen. In den Kolben d wurden die zu oxydierenden Substanzen (204 mg Orcin oder äquivalente Mengen XVIII, XV oder IXL) eingewogen und in 1.5 ccm Wasser gelöst. In das Gefäß f wurden 1.5 ccm konz. wäßriges Ammoniak oder 1.5 bzw. 3.5 ccm einer alkalischen Phosphatpufferlösung, die mit der Lösung im Kolben d den gewünschten p_H-Wert ergibt und die Zusätze (Wasserstoffperoxyd oder Kupfer(II)sulfat) einpipettiert. Katalase gab man bei den entsprechenden Versuchen direkt in den Kolben d. Die Schliffstopfen wurden gut gefettet und geschlossen, die Gasbürette mit Sauerstoff oder Luft gefüllt, das Reaktionsgefäß mit einer Ölpumpe evakuiert und aus der Gasbürette durch entsprechendes Einstellen der Hähne H und c das Gas eingelassen, so daß die Niveauflüssigkeit etwa bei b stand. e ist ein in Polyäthylen eingeschmolzener Draht, den der Magnetrührer gleichmäßig bewegt. Die Messung begann mit Einlassen der Lösung aus f. Bei der

Ablesung an der Gasbürette war auf Temperaturkonstanz zu achten. Die Meßergebnisse sind in Abbild. 9 bis 12 und auf S. 18 bis 21 dargestellt.



Abbild. 19: Apparatur zur Messung von Reaktionen zwischen Gas und Flüssigkeiten nach W.Brackman und E.Havinga.

Versuche zur Darstellung von Orcein aus verschiedenen Ausgangsprodukten

Bei den Versuchen, Orcein auf anderem Wege als durch Autoxydation einer ammoniakalischen Lösung von Orcin darzustellen, wurden, wenn nicht anders vermerkt, die Reaktionsprodukte nach Ansäuern der Lösung in n-Butanol geschüttelt, mit Wasser neutralgewaschen, die Butanollösung eingedampft und chromatographisch an kleinen Cellulosepulversäulen im System A = n-Butanol Dibutyläther / Wasser / Eisessig / Aceton (2:5:5:2:9) und den Systemen n-Butanol / Phosphatpuffer p_H 11.5; 11.75; 12.00 und 12.85 nachgewiesen (Tabelle 4 und 5).

Tabelle 4: R_{IV}-Werte der Oxyorceine an Cellulosepulversäulen im System n-Butanol / 0.2 m Phosphatpuffer bei verschiedenem p_H, bezogen auf α-Oxyorcein (IV) bei 17°.

Komponente	p_H 12.25	p_H 12.00	p_H 11.75	p_H 11.50
α-Oxyorcein (IV)	1.00	1.00	1.00	1.00
β-Oxyorcein (V)	0.10	0.22	0.31	0.47
Nebenkomp. Va	0.07	0.14	0.18	0.19
Nebenkomp. Vb	0.035	0.05	0.08	0.08
γ-Oxyorcein (VI)	0.05	0.11	0.16	0.28
Nebenkomp. VIa	0.035	0.07	0.08	0.11
Nebenkomp. VIb	0.03	0.03	0.03	0.03

Tabelle 5: R_I-Werte der Orceinfarbstoffe an Cellulosepulversäulen im System n-Butanol / 0.2 m Phosphatpuffer p_H 12.00 bezogen auf α-Aminoorcein (I).

α-Aminoorcein (I)	1.00	α-Oxyorcein (IV)	0.80
β-Aminoorcein (II)	0.66	β-Oxyorcein (V)	0.27
γ-Aminoorcein (III)	0.40	γ-Oxyorcein (VI)	0.14

Das System A eignet sich gut zum papierchromatographischen Nachweis der Orceinfarbstoffe. Die Oxyorceinfarbstoffe geben orange Zonen (α-Oxyorcein (IV) R_F = 0.86, β - u. γ-Oxyorcein (V u- VI) R_F = 0.475), die Aminoorceine tiefrote (α-Aminoorcein (I) R_F = 0.177, β - u. γ-Aminoorcein (II u. III) R_F = 0.095). Die Aminoorceimine bleiben mit blauer Farbe am Start hängen. Die Komponenten des Henrichschen Chinons geben eine braune Zone (R_F = 0.705).

Die Nebenkomponenten Vb und VIb sind gut auf Papierchromatogrammen (System B = n-Butanol / Phosphatpuffer p_H 7) zu identifizieren (Vb R_F = 0.39; VIb R_F = 0.255).

Autoxydation von Orcin mit Aminoorcin in alkalischer Lösung:

Zu einem g Orcin in 5 ccm Puffer p_H 11.58 und 10 ccm 1 n Natronlauge wurden unter Rühren an der Luft langsam innerhalb von 20 Min. 500 mg Aminoorcinhydrochlorid in 10 ccm Wasser und

1 ccm Methanol getropft. Die zunächst hellbräunliche Lösung wurde farblos, nach wenigen Minuten rötlich und nach 10 Min. violett. Nach 1 Std. wurde wie üblich aufgearbeitet, chromatographisch getestet und eindeutig α -, β -, γ -Oxyorcein und Henrichsches Chinon nachgewiesen, außerdem die durch Autoxydation von Aminoorcin entstehenden Farbstoffe.

Die Autoxydation von Henrichschem Monochinon (XV), Tetrahydroxybitolyl (XVIII), XV mit XVIII, Orcirufin (XIII) mit Orcin, α -Oxyorcein (IV) mit Orcin wurde durch Lösen von jeweils 1 g Substanz in 1 ccm konz. wäßrigem Ammoniak oder 1 ccm 1 n Natronlauge und Stehenlassen der Lösung in einem Reagenzglas an der Luft geprüft. Getestet wurde an Papierchromatogrammen und kleinen Cellulosesäulen wie oben.

Orceingewinnung durch Belichtung: 1 g Orcin und 1 g Benzophenon wurden in 250 ccm Benzol im starken Strom von getrocknetem Sauerstoff und Ammoniak (1:1) wie in den oben beschriebenen Versuchen belichtet. Es zeigte sich fast schlagartig eine Rötlichfärbung. Nach 5 Min. hatte sich an der Wandung ein starker dunkelroter Niederschlag festgesetzt, der nach 35 Min. so stark war, daß man nicht mehr durch die Lösung hindurchsehen konnte. Es wurde noch 1 g Benzophenon zugesetzt und nach einer Stunde die Lösung abgelassen, der Niederschlag mit Methanol von den Gefäßwandungen gelöst, die methanolische Farbstofflösung eingedampft und in mehreren Systemen chromatographiert. Es wurde nachgewiesen, sehr wenig XV, XVII, XVIII und α -Oxyorcein (IV), in der Hauptsache β - und γ -Oxyorcein (V u. VI) und etwas weniger β - u. γ -Aminoorcein (II u. III).

Ohne Zusatz von Benzophenon oder ohne Sauerstoff wurden keine Orceinfarbstoffe gebildet.

Farbstoffe aus Orcin und Aminen: Eine Lösung von 1 g Orcin in 10 ccm Wasser in einem 100 ccm Becherglas wurde mit 4 ccm Morpholin, eine andere mit 2 ccm Diäthylamin versetzt, an der Luft stehengelassen und täglich umgerührt. Die nach 15 Tagen eingedampften braunen Lösungen zeigten die auf S. 32 beschriebenen Ergebnisse.

In eine Lösung von 1 g Orcin in 10 ccm Wasser wurde Methylamin, in eine andere Dimethylamin bis zur Sättigung eingeleitet.

Nach viertägigem Stehenlassen an der Luft konnte man Farbstoffe abfiltrieren, die bei der Dimethylaminlösung aus den Oxyorceinen, Henrichschem Chinon und unlöslichen schwarzen Produkten bestanden. Die Lösung enthielt die gleichen Substanzen und unverändertes Orcin.

Von der Methylaminlösung wurden nach 15 Tagen weitere Farbstoffe abfiltriert (insgesamt 715 mg). Das Reaktionsprodukt wurde in 2 l des Systems n-Butanol / Aceton / Dibutyläther / Wasser (2:4:5:5) gelöst und ausgeschüttelt. Es blieb ein Rückstand von 140 mg. Aus der Oberphase erhielt man durch Eindampfen 500 mg violette, aus der Unterphase 75 mg blaue Farbstoffe. An 5 Cellulosepulversäulen (4 x 50 cm) im System n-Butanol / Phosphatpuffer p_H 12.1 wurde chromatographiert und wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute: Zwei violette Farbstoffe Zone 1 (185 mg) und Zone 2 (50 mg). Erneute Chromatographie im System A ergab aus Zone 1 zwei Farbstoffe (je 30 mg) Substanz 1 u. 2, aus Zone 2 einen Farbstoff (12 mg) Substanz 3. Im Rundfilterchromatogramm System A zeigen die drei Farbstoffe die gleiche rote Farbe wie die Aminoorceine und folgende R_F-Werte: Subst. 1: 0.25; 2: 0.085; 3: 0.065; α-Aminoorcein: 0.177; β- u. γ-Aminoorcein: 0.095.

Orcein aus 4,6,4',6'-Tetrahydroxybitolyl-(2,2') (XVIII) und Henrichschem Chinon: 60 mg XVIII in 1 ccm konz. Ammoniak wurden unter 150 ccm Stickstoff mit 5 % Sauerstoffgehalt stehengelassen. Nach einem halben Tag ist die Lösung braun gefärbt, nach zwei Tagen rotviolett. Nach 5 Tagen wurden noch 3 ccm Luft zugegeben und nach 7 Tagen eingedampft. Die Lösung enthielt alle Orceinfarbstoffe außer α-Amino-, α-Oxy-orcein und α-Aminoorceimin.

Bei Zusatz von 60 mg Resorcin, oder Dithionit zu der ammoniakalischen Lösung von XVIII bekommt man auch an der Luft die gleichen Farbstoffe, jedoch nicht ohne Reduktionsmittel.

Bei den Versuchen mit Henrichschem Chinon und Ammoniak wurden stets 100 mg XV oder XVI zusammen mit 100 mg des Reduktionsmittels (Resorcin, Phenol, Hydrochinon oder Dithionit) in 2 ccm konz. Ammoniak an der Luft oder unter Stickstoff aufgestellt. Chromatographische Befunde s. S. 35 - 37, Abbild. 16.

Reaktion von Henrichschem Monochinon (XV) mit Aminoorcin:
200 mg XV und 100 mg Aminoorcinhydrochlorid wurden unter Stickstoff mit 3 ccm 1 n Natronlauge versetzt. Nach 15 Min. war die Mischung blauviolett. Die nach zwei Tagen in üblicher Weise aufgearbeitete Lösung zeigte kein α-Oxyorcein (IV), sondern die Produkte, die auch durch Autoxydation von Aminoorcin entstehen (s.d.). Fügte man vor dem Zugeben von Natronlauge 200 mg Resorcin oder 100 mg Natriumdithionit zu, so ging die Violettfärbung langsamer, aber die Reaktionsprodukte waren dieselben.

Zugabe von 200 mg Dithionit führte zur praktisch völligen Entfärbung bis auf einen leicht bräunlichen Stich des Chinons. Nach zwei Tagen wurde angesäuert und mit Butanol ausgeschüttelt. Die Butanollösung enthielt reduziertes XV, das in alkalischer Lösung mit Luft sofort das Chinon zurückbildete. Die wäßrige saure Lösung enthielt unverändertes Aminoorcin.

Autoxydation von Aminoorcin (IXL)

Messung der Ammoniakabspaltung: 100 mg Aminoorcinhydrochlorid wurden unter Stickstoff mit verschiedenen Mengen Alkali (von 10 ccm 2 n bis 5 ccm $^{n}/_{10}$ Kalilauge) versetzt; dann wurde unter Kochen, bei einigen Versuchen auch bei Zimmertemperatur ein Sauerstoffstrom durchgeleitet. Die entstehenden Gase wurden in vorgelegter 0.1 n Salzsäure aufgefangen. Die Säure wurde alle 5 Min. mit 0.1 n Kalilauge zurücktitriert, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte. Die Ammoniakabspaltung war unabhängig von der Menge zugesetzten Alkalis 0.69 bis 0.8 Moll. pro Mol IXL und ging unter Kochen schneller (5 bis 10 Min.) als bei Zimmertemperatur (5 bis 6 Stdn.). Die Produkte aus IXL mit mehr als 3 Moll. Lauge waren braun, mit weniger Alkali blauviolette Farbstoffe.

Darstellung und Trennung der Farbstoffe aus Aminoorcin (IXL):
10 g Aminoorcinhydrochlorid in 200 ccm Wasser und 100 ccm Methanol wurden mit 80 ccm 1 n Natronlauge versetzt (ohne Methanol fällt das Amin aus) und in einem 2 l Weithalskolben über Nacht an der Luft stehengelassen. Die Lösung war dann tiefblauviolett und wurde angesäuert, mit Butanol ausgeschüttelt, die organische Phase neutralgewaschen und zu 10 g Rückstand eingedampft. Durch Trennung an 34 Cellulosepulversäulen (4 x 50 cm) im System B

wurden gewonnen 1 g Unlösliches, drei violette Zonen 1.) 1.03 g 2.) 0.25 g 3.) 0.31 g und eine braune Zone 0.82 g.

Die braune Zone war chromatographisch mit Henrichschem Dichinon (XVI) identisch. Die Zonen 2 und 3 konnten nur als Lacke gewonnen werden und erwiesen sich als sehr unbeständig. Sie waren in allen oben genannten Chromatographiersystemen und in den UV- und IR-Spektren mit den Orceinnebenkomponenten Vb und VIb identisch.

700 mg der Zone 1 wurden auf einer Säule (4 x 40 cm) an 40 Min. bei 120° aktiviertem Kieselgel im System Chloroform / Aceton (5:1) chromatographiert. 160 mg des Farbstoffs gingen nicht in Lösung. Die Säule war sehr stark dunkelrot gefärbt. Es konnten nur drei diskrete Zonen durch fortgesetztes Eluieren aufgefangen werden, die nach Eindampfen 10 mg einer mit Alkali nach violett umschlagenden Substanz (1a) lieferten und 34 mg (1b) und 18 mg (1c) Farbstoffe, die mit Alkali nach blau umschlugen.

Die IR-Spektren der Substanzen 1b (Nr. 2275) und 1c (Nr. 2186) sind sehr ähnlich, sie zeigen Banden bei 2.97μ, 3.44μ, 6.07μ. 1b außerdem eine sehr starke, 1c eine sehr schwache Bande bei 5.8μ, die durch Hochvakuumtrocknung nicht zu entfernen ist.

Alle Substanzen wurden in der gleichen Weise wie die Orceinkomponenten [6] mit Pyridin/Acetanhydrid acetyliert und an schwach aktiviertem Kieselgel mit Chloroform chromatographiert. Das Gesamtgemisch der Zone 1 liefert aus 146 mg 70 mg eines roten Acetats, das mit Alkali nach blau umschlug und 41.6 mg eines gelben mit Alkali das Spektrum der 7-Hydroxyphenoxazone zeigenden Acetats. Das IR-Spektrum (Nr. 2776) des roten Acetats zeigt eine O-Acetylbande bei 5.64μ und keine N-Acetylbande.

Von den an Kieselgel gereinigten Farbstoffen 1b und 1c konnten nur Acetate in Mengen gewonnen werden, die gerade für ein IR-Spektrum reichten. Auch hier waren keine N-Acetylbanden vorhanden, aber O-Acetylbanden bei 5.64μ (Acetat von 1b Nr. 2703, von 1c Nr. 2704).

Aminoorcin mit Ferricyanid: Zu 6 g Aminoorcinhydrochlorid in 500 ccm Wasser mit 30 ccm 1 n Natronlauge und 100 ccm Butanol wurden unter starkem Turbinieren im Stickstoffstrom in 1.5 Stdn. 16 g (1.7 Moll.) Kaliumferricyanid in 500 ccm Wasser

und 20 ccm 1 n Natronlauge zugetropft. Beim Ansäuern ging der entstandene Farbstoff ins Butanol (1.8 g), unverbrauchtes Aminoorcin blieb in der wäßrigen Lösung.

An einer Säule aus schwach aktiviertem Kieselgel (40 Min. bei 120°) lieferten 500 mg des Farbstoffs eine starke mit der Front laufende, in Alkali fluoreszierende Zone (200 mg) und eine zweite (70 mg) mit Lauge nach violett umschlagende Zone mit dem Spektrum der Oxyorceine. Es folgten bei weiterem Eluieren mehrere Zonen mit den gleichen Farbumschlägen, die aufzuarbeiten wegen der sehr geringen Mengen nicht lohnte.

Die chromatographierten Produkte fielen als dunkle Lacke an. Die fluoreszierende Substanz wurde noch einmal im gleichen System chromatographiert und im Ölpumpenvakuum bei 190° sublimiert (Ausbeute bei der Sublimation 80 %) (Gesamtausbeute bezogen auf Aminoorcin 13 % d.Th.). Sie zeigte mit Orcirufin XIII völlig identische UV- und IR-Spektren. Mit Pyridin / Acetanhydrid und durch nachfolgende Chromatographie wurde in 90 % d.Th. Ausbeute ein gelbes Acetat gewonnen, das aus Benzol in feinen Nadeln vom Schmp. 213° kristallisierte. Der Mischschmelzpunkt mit Orcirufinacetat zeigte keine Depression.

Das UV-Spektrum der zweiten Zone ist identisch mit dem der Substanz 1a von Seite 41, das IR-Spektrum (Nr. 2757) zeigt u.a. Banden bei 6.06μ, 6.22μ und 6.4μ.

Literaturverzeichnis

1) H.Musso, Naturwissenschaften 42, 513 (1955)

2) H.Musso, Chem.Ber. 89, 1659 (1956)

3) H.Musso, H.G.Matthies, H.Beecken u. H.Krämer, Angew.Chem. 69, 178 (1957)

4) H.Musso u. H.Beecken, Chem.Ber. 90, 2190 (1957)

5) H.Musso u. H.Krämer, Chem.Ber. 91, 2001 (1958)

6) H.Krämer, Diplomarbeit Göttingen 1957

7) H.J.Teuber u. W.Rau, Chem.Ber. 86, 1036 (1953)

8) F.Henrich, W.Schmidt u. F.Rossteutscher, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 483 (1915)

9) H.Musso, Chem.Ber. 91, 349 (1958)

10) R.Pummerer u. J.Veit, Chem.Ber. 86, 412 (1953)

11) D.H.R.Barton u. T.Cohen, Festschrift für A.Stoll, Birkhäuser Verlag, Basel 1957, S.117

12) H.Erdtman u. C.A.Wachtmeister, ebenda S. 144

13) R.Kuhn u. I.Hammer, Chem.Ber. 83, 413 (1950)

14) W.Brackman u. E.Havinga, Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 74, 947 (1955)

15) H.G.Matthies, Dissertation Göttingen 1959

16) M.S.Kharash u. B.S.Joshi, J.org.Chem. 22, 1439 (1957)

17) T.W.Campbell u. G.M.Coppinger, J.Amer.chem.Soc. 74, 1469 (1952)

18) T.H.James u. W.Weissberger, J.Amer.chem.Soc. 60, 98 (1938)

19) T.H.James, J.M.Snell u. W.Weissberger, J.Amer.chem.Soc. 60, 2084 (1938)

20) F.Henrich u. W.Herold, Ber.dtsch.chem.Ges. 61, 2343 (1928)

21) C.J.Albisetti, D.D.Coffmann, F.W.Hoover, E.L.Jenner u. W.E.Mockel, J.Amer.chem.Soc. 81, 1489 (1959)

22) L.Horner, Angew.Chem. 62, 359 (1950)

23) H.Musso u. H.G.Matthies, Chem.Ber. 90, 1814 (1957)

24) I.Seeger, Diplomarbeit Göttingen 1959

25) F.Henrich u. W.Meyer, Zeitschr.f.Farben-u.Textilchemie 1, 595, 599 (1902)

26) F.Henrich u. W.Herold, Ber.dtsch.chem.Ges. 61, 767 (1928)

27) J.Eggers, R.Posse u. G.Scheibe, Z.Elektrochem. 58, 731 (1954)

28) S.Hünig, Angew.Chem. 66, 333 (1954)

29) S.Hünig u. W.Daum, Liebigs Ann.Chem. 295, 131 (1955)

30) E.Biekert, Angew.Chem. 70, 707 (1958)

Lebenslauf

Am 14. April 1930 wurde ich als Sohn des Schlossers Wilhelm Krämer und seiner Ehefrau Lina geb. Koring in Bielefeld geboren.
Von 1936 bis 1940 besuchte ich die Volksschule und anschließend die Mittelschule in Bielefeld. 1943 bis Anfang 1945 war ich mit meiner Schule durch die Kinderlandverschickung in Südungarn, in der Tschecheslowakei und in Bayern. Nach Abschluß der Mittelschule wurde ich 1947 in die Untersekunda der Oberschule zu Bielefeld aufgenommen und bestand im Februar 1951 die Reifeprüfung.

Im Sommersemester 1951 begann ich an der Universität Göttingen mit dem Physikstudium, wechselte aber nach einem Semester zur Chemie über. Im Mai 1954 legte ich das Diplomvorexamen in Chemie ab. Im Februar 1956 begann ich unter der Leitung von Herrn Dr. H.Musso im Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen meine Diplomarbeit über " Isolierung und Versuche zur Konstitutionsermittlung einiger Komponenten des Orceins ". Im Juli 1957 bestand ich das Diplomchemiker - Hauptexamen. Anschließend arbeitete ich unter der Leitung von Herrn Priv.Doz.Dr.H.Musso an vorliegender Dissertation "Über den Reaktionsmechanismus der Orceinfarbstoffbildung".